[redacted]

H. C. B. Snellings, Eine Hypothese über den Zustand gelöster Elektrolyte. I. (Mit 5 Figuren im Text) 1

G. v. Georgievics, Der Verteilungssatz. (Mit einer Figur im Text) 42

K. H. A. Melander, Beiträge zur Theorie der Flüssigkeitspotentialdifferenzen. (Erste Mitteilung.) (Mit 2 Figuren im Text) 59

E. Moles, Über Antimonpentachlorid als Lösungsmittel. (Mit einer Figur im Text) 70

G. Bakker, Die Struktur der Kapillarschicht 89

A. v. Hammel, Gaslöslichkeit in wässerigen Lösungen von Glycerin und Glycerolhydrat. (Mit 2 Figuren im Text) 121

A. Smits, Notiz zu meiner Abhandlung: Experimentelle Bestätigungen der neuen Theorie der Allotropie. II. 135

Aufruf von Bewerbern um ein Stipendium aus der „van 't Hoff-Stiftung", zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie 137

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN IN LEIPZIG

Friedrich Dannemann

Die Naturwissenschaften

in ihrer Entwicklung
und in ihrem Zusammenhange

In vier Bänden. gr. 8.

Erster Band: Von den Anfängen bis zum Wiederaufleben der Wissenschaften. Mit 50 Abbildungen im Text und mit einem Bildnis von Aristoteles . . . . . Geheftet M 9.—, in Leinen gebunden M 10.—.

Zweiter Band: Von Galilei bis zur Mitte des 18. Jahrhunderts. Mit 116 Abbildungen im Text und einem Bildnis von Galilei . . . . . Geheftet M 10.—, in Leinen gebunden M 11.—.

Dritter Band: Das Emporblühen der modernen Naturwissenschaften bis zur Entdeckung des Energieprinzipes. Mit 60 Abbild. im Text u. einem Bildnis von Gauss. Geh. M 9.—, in Leinen gebunden M 10.—.

Vierter Band: Das Emporblühen der modernen Naturwissenschaften seit der Entdeckung des Energieprinzipes. Mit 70 Abbildungen im Text und einem Bildnis von Helmholtz. Geheftet M 13.—, in Leinen gebunden M 14.—.

Eine Hypothese über den Zustand gelöster Elektrolyte. I.

Von

H. C. S. Snethlage.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 1. 15.)

I. Alkoholische Lösungen.

Unsere Vorstellung über den Zustand gelöster Elektrolyte wird beherrscht durch die Hypothese der elektrolytischen Dissociation. Diese ist vielfach angezweifelt und bestritten worden, ich erinnere nur an die Namen von einigen Forschern, welche bis in die letzte Zeit Bedenken gegen sie geltend gemacht haben: L. Kahlenberg, J. Traube, H. E. Armstrong. Man kann aber nicht sagen, dass einer der Angriffe von Erfolg begleitet worden ist, denn die genannte Hypothese wird noch fast überall anerkannt und benutzt, auch dort, wo sie anfänglich den grössten Widerstand fand.

Die Gründe dafür sind wohl die Stärke ihres Fundaments und ihre grosse Verwendbarkeit. Über letztere zu sprechen, ist hier kaum nötig, da die vielen glänzenden Anwendungen Gemeingut geworden sind.

Die Stärke des Fundaments besteht darin, dass dieses aus drei sehr verschiedenen Erscheinungsreihen gebildet ist. Diese sind: a) kinetische —, b) elektrische Leitfähigkeits-, c) Dampfdruckänderungserscheinungen[1]). Dass die Hypothese von Arrhenius diese verschiedenartigen Phänomene in einen einfachen, zahlenmässigen Zusammenhang gebracht hat, gibt der heutigen Theorie der Lösungen eine so sichere Unterlage, dass es erklärlich ist, dass die sehr grossen Schwierigkeiten, welche sie von Anfang an und noch immer hat (z. B. die Leitfähigkeit der starken Elektrolyte), ihre sichere Stellung nicht wesentlich beeinflusst haben und oft wohl etwas wenig berücksichtigt worden sind.

Man hat bei Versuchen, die uns beschäftigende Hypothese anzugreifen, meistens darauf hingewiesen, dass irgendeine Erscheinung nicht in dem Zusammenhang mit andern Erscheinungen steht, welchen man

[1]) Alles übrige wird dann also zu den „Anwendungen" gerechnet, eine willkürliche, aber bequeme Einteilung.

nach dieser Hypothese zu erwarten hat. Dieses kann, und wenn man das Obige berücksichtigt, ist es selbstverständlich, nie genügen, sie zu schwächen.

Erst wenn sich zeigen würde, dass in einigen der genannten Erscheinungsreihen an korrespondierenden Stellen Abweichungen von dem zu Erwartenden aufzufinden wären, würde Veranlassung und auch wohl Gelegenheit bestehen, die für die Theorie der Elektrolytlösungen grundlegenden Anschauungen einer Revision zu unterwerfen.

Solche Abweichungen liegen nun tatsächlich vor.

Im folgenden habe ich nicht neue Fälle beschrieben, welche sich durch die Dissociationshypothese nicht oder nicht restlos erklären liessen, sondern angegeben, wie eine Reihe bekannter Erscheinungen, nebst einigen neuen eigenen Versuchen, zu einer neuen Auffassung über den Zustand gelöster Elektrolyte geführt haben.

Ich möchte vorausschicken, dass ich dabei nicht von der Absicht, die Dissociationshypothese bestreiten zu wollen, ausgegangen bin. Es scheint mir, dass von ihr die folgenden Worte von Nernst, in etwas anderem Sinne, gelten werden:

„Jedes von hervorragenden Zeitgenossen anerkannte neue Naturgesetz wird zwar in der künftigen Entwicklung gewisse Einschränkungen erfahren, dafür aber auf der andern Seite sich für alle Zeiten als der Inbegriff einer gewissen Summe von Wahrheiten erweisen“[1]).

Man muss aber bedenken, dass der Inhalt der heutigen Theorie der Elektrolytlösungen sich in zwei Teile trennen lässt.

Erstens vergegenwärtigt sie uns einen Zusammenhang zwischen einer Anzahl wichtiger Erscheinungen, einen Zusammenhang, der bei experimentellen Forschungen hervortritt. Die Theorie erinnert an diese Dinge in bekannter fruchtbringender Weise. Zweitens bedient sie sich einer Hypothese: die Moleküle des Elektrolyten sind in Lösung zum Teil in voneinander unabhängige Ionen gespalten, der Spaltungsgrad variiert mit der Konzentration. Diese Hypothese werden wir, wie ich im folgenden zu zeigen hoffe, wenigstens für eine grosse Anzahl Elektrolytlösungen, wahrscheinlich für alle, fallen lassen müssen.

Da den Ausgangspunkt der folgenden Überlegung einige in neuester Zeit aufgefundene Tatsachen aus der chemischen Kinetik bilden, seien diese kurz besprochen.

Bekanntlich besteht weder in wässeriger, noch alkoholischer Lösung, vollständige Proportionalität zwischen der H-Ionenkonzentration einer

[1]) Theoret. Chemie, 1909, S. 5.

Säurelösung (wie sie durch die Leitfähigkeit gemessen wird) und deren katalytischer Wirksamkeit bei H-Ionenkatalysen. Die Abweichungen sind oft recht beträchtlich.

In zwei frühern Mitteilungen[1]) habe ich nun nachgewiesen, dass man, ausgehend von einer bereits von Sv. Arrhenius ausgesprochenen und besonders von H. Goldschmidt wahrscheinlich gemachten Annahme: dass auch die undissociierten Säuremoleküle katalytisch wirken, für jede Säurekonzentration doch die katalytische Wirksamkeit k_R aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnen kann mit Hilfe folgender Gleichung:

$$k_R = \{k_H \cdot \gamma + k_M(1-\gamma)\}C.$$

Hierin bedeutet k_R die Geschwindigkeitskonstante der betreffenden Reaktion, C die Konzentration der Katalysatorsäure, k_H diejenige Geschwindigkeit, welche die H-Ionen bei der Einheit der Konzentration erteilen, k_M das gleiche für die undissociierten Moleküle, und γ den aus der Leitfähigkeit berechneten Dissociationsgrad $\left(\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}\right)$.

Es wird also die Geschwindigkeitskonstante dargestellt als die Summe zweier Konstanten, deren eine der Konzentration der H-Ionen, und deren andere der Konzentration der undissociierten Moleküle proportional ist.

Ist $\gamma = 1$, so kann man k_H aus k_R und C berechnen (aus Messungen an sehr verdünnten Lösungen von nicht zu schwachen Säuren also)[2]). Ist $\gamma = 0$, so findet man k_M. Dieses lässt sich verwirklichen, indem man zu der Katalysatorsäure (welche in diesem Falle schwach sein muss) einen Überschuss eines Salzes mit gleichnamigem Anion zusetzt.

Man kann aber k_H und k_R auch berechnen, indem man die genannte Gleichung auf zwei verschiedene Katalysatorkonzentrationen anwendet, so dass man zwei Gleichungen ersten Grades mit zwei Unbekannten erhält. Die nach den beiden letzten Methoden gefundenen Werte von k_M und k_H stimmen überein. Es zeigte sich nun, dass der Quotient $\frac{k_M}{k_H}$ eine Funktion der Stärke der Katalysatorsäure ist, je stärker die Säure, je grösser der Wert dieses Quotienten. Dieses gilt sowohl für wässerige wie für alkoholische Lösungen, wobei natürlich die Affinitätskonstante der Katalysatorsäure in dem

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 539 (1912); Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 227 (1913).

[2]) Bis jetzt nicht experimentell verwirklicht.

betreffenden Lösungsmittel in Betracht zu ziehen ist. Am deutlichsten zeigt sich das, wenn man verschiedene Reaktionen vom gleichen Typus in einem bestimmten Lösungsmittel (Näheres in den zitierten Abhandlungen) mit der gleichen Katalysatorsäure beschleunigt. Es ist dann selbstverständlich der Wert von k_H für jede Reaktion ein anderer. Auch für k_M findet man verschiedene Werte, aber für jede Reaktion hat der Quotient $\frac{k_M}{k_H}$ den gleichen Wert, da man in allen Fällen die gleiche Katalysatorsäure benutzt hat. Nimmt man für diese Reaktionen nun eine schwächere Katalysatorsäure, so findet man für jede Reaktion einen Wert für k_H, welcher, wie zu erwarten, praktisch identisch ist mit demjenigen, welchen man mit der ersten Säure gefunden hat. Die Werte für $\frac{k_M}{k_H}$ sind wieder untereinander gleich, aber dieser Quotient ist hier kleiner als für die stärkere Katalysatorsäure.

Diese Auffassung und Rechenweise hat in der letzten Zeit wiederholt Berücksichtigung und Kontrolle erfahren[1]).

[1]) S. F. Acree, Amer. Chem. Journ. **48**, 352 (1912); **49**, 315 (1913). H. Goldschmidt u. Thuesen, Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 30 (1912). H. S. Taylor, Medd. fr. V. A. Nobelinst. **2**, Nr. 34, 35, 37 (1913). H. M. Dawson u. Powis, Trans. Chem. Soc. **103**, 2135 (1913); **105**, 1093 (1914). E. v. Lippmann, Chemiker-Zeitung **38**, 145 (1914). H. S. Taylor, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 201 (1914). F. P. Worley, Phil. Mag. **27**, 459 (1914). Sv. Arrhenius, Journ. Chem. Soc. **105—106**, 1414 (1914). J. W. Mc Bain u. Coleman, Journ. Chem. Soc. **105—106**, 1517 (1914). H. Goldschmidt, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 473 (1914). G. Bredig, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 489 (1914). A. Kailan, Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 65 (1914). M. Enderli, Die Kinetik der Formiatbildung aus Kohlenoxyd und Basen. Dissertation, Karlsruhe 1914. J. H. Shroder u. Acree, Journ. Chem. Soc. **106**, 258 (1914). H. S. Taylor, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 551 (1915).

Herr Goldschmidt hat in der erstgenannten Publikation angegeben, dass, wenn man eine Katalysatorsäure auf verschiedene Esterifikationen anwendet, der Quotient $\frac{k_M}{k_H}$ nicht konstant sei, wobei er sich auf Versuche mit drei Katalysatoren und fünf zu veresternden Säuren (in Methylalkohol) stützte. Ich habe dann nachgewiesen, dass bei einer etwas andern Berechnung seiner Resultate in allen Fällen Konstanz gefunden wird [Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 236 (1913)]. In seiner zuletzt genannten Publikation erwähnt Herr Goldschmidt diese Frage nicht, woraus man wohl entnehmen muss, dass er von der Richtigkeit meiner Berechnungen überzeugt ist. Jetzt teilt er aber mit, dass er „ein grosses Versuchsmaterial gesammelt hat, das die Unhaltbarkeit dieser Annahme (der Konstanz usw.) beweist". Dieses soll sich jetzt auf äthylalkoholische Lösungen beziehen. Auch gibt Herr Goldschmidt zwei Beispiele, worin nach ihm die geforderte Konstanz nicht auftritt. Die Angaben erlauben eine Kontrolle nicht. Da die weitern Versuche von Herrn Goldschmidt noch nicht bekannt gegeben sind, kann seine Angabe im folgenden nicht berücksichtigt werden. Sämtliche bis jetzt publizierten Fälle (etwa 30) fügen sich dem allgemeinen

Dabei sind, neben verschiedenen wesentlichen Neuerungen, eine grosse Anzahl Bestätigungen der oben mitgeteilten Tatsachen gefunden, worauf hier nicht näher eingegangen werden soll. Es hat Bedenken erregt, dass man die beschriebene Hilfshypothese (der katalytischen Wirkung des undissociierten Säuremoleküls) als eine Stütze der Dissociationshypothese dargestellt hat (v. Lippmann und Worley, loc. cit.).

Es scheint mir aber, dass die neuen Befunde wirklich ein ausgezeichneter Beleg für die grosse Dehnbarkeit der Hypothese von Arrhenius sind. Anderseits aber ist es richtig, dass die Annahme, dass ein undissociiertes Säuremolekül ebenso stark katalytisch aktiv sein kann wie ein *H*-Ion, befremdend ist. Denn wenn die Dissociationshypothese auch nichts über die Ursache der katalytischen Wirkung des *H*-Ions aussagt, hat man doch wohl stillschweigend und, wie mir scheint, mit Recht angenommen, dass ein Zusammenhang besteht zwischen der elektrischen Ladung des *H*-Ions und dessen katalytischer Wirksamkeit. Und dieser Zusammenhang geht durch die genannte Hilfshypothese verloren. Ich habe in folgender Weise dem entgegenzukommen versucht.

Betrachtet man die Tabelle 17[1]), so findet man unter den Werten von $k_M : k_H$ einen ausgeprägten Fall: Für Salzsäure in Alkohol (Methyl und Äthyl) beträgt dieser Wert 1[2]). Es steigt die Frage auf: Welche Bedeutung hat denn hier der Quotient $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$, wirkt das undissociierte Molekül auch osmotisch ebenso stark wie ein dissociiertes? M. a. W.: Wie gross ist der isotonische Koeffizient?

Bevor versucht werden soll, diese Frage zu beantworten, muss noch einen Augenblick die Erscheinung, dass eine alkoholische Salzsäurelösung proportional der Bruttosäurekonzentration katalytisch wirkt, betrachtet werden. Es ist dazu unumgänglich, auch die Weise, worin dieses Resultat erhalten wurde, kurz anzugeben.

Nach Versuchen von H. Goldschmidt und Thuesen berechnete ich die Werte von k_H und k_M für die Esterifikation von fünf Säuren in Methylalkohol mit Pikrinsäure und Trichlorbuttersäure als Katalysator nach den beiden angegebenen Methoden.

Gesetz und dem genannten Spezialfall [man vergleiche die Tabelle von H. S. Taylor, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 202 (1914)]. Deshalb ist es doch wohl berechtigt, diese Gesetzmässigkeit als Ausgangspunkt von weitern Überlegungen zu benutzen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 255 (1913).

[2]) Der in dieser Tabelle für Salzsäure in Wasser angegebene Wert 2 ist, wie im zweiten Teil dieser Arbeit gezeigt wird, umzuändern in 1.

Die Werte für k_H, welche für die Esterifikation einer bestimmten Säure mit den beiden Katalysatoren gefunden wurden, sind praktisch identisch, obwohl die Säuren sehr verschieden stark sind, und dementsprechend sehr verschiedene Werte für γ in den Gleichungen:

$$k_R = \{\gamma . k_H + (1 - \gamma) k_M\} C$$

eingesetzt werden müssen. Für k_M aber liefert die Gleichung für beide Säuren sehr verschiedene Werte. Folgende Zahlen mögen dieses zeigen. Sie beziehen sich auf die Esterifikation von Essigsäure in absolutem Methylalkohol mit 0·1-norm. Pikrinsäure und 0·1-norm. Trichlorbuttersäure als Katalysator.

Katalysatorsäure	γ	k_R	k_H	k_M	$C . \gamma . k_H$	$C(1-\gamma) k_M$
Pikrinsäure	0·051	0·590	98	0·95	0·500	0·090
Trichlorbuttersäure	0·00361	0·0375	98	0·0167	0·0354	0·0017

Es liefert in beiden Fällen das H-Ion den Hauptanteil an der katalytischen Wirkung. Versuche bei anderer Katalysatorkonzentration sowohl wie Salzversuche liefern für k_H und k_M praktisch dieselben Werte. Der Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und katalytischer Wirksamkeit ist hier also deutlich. Die Werte für k_M sind, entsprechend dem grossen Unterschiede in der Stärke der beiden Säuren (K ist für Pikrinsäure $2{\cdot}5 . 10^{-4}$ und für Trichlorbuttersäure $1{\cdot}3 . 10^{-6}$), sehr verschieden. Esterifiziert man andere Säuren mit diesen Katalysatoren, so ändern sich k_H und k_M, aber man findet für $k_M : k_H$ die gleichen Werte, wie sie aus der Tabelle hervorgehen.

Für Salzsäure als Katalysator liegen fast nur Messungen bei der Konzentration 0·05-norm. vor. Der Dissociationsgrad bei dieser Konzentration ist nach Goldschmidt und Thuesen 0·672. Da k_H aus den oben angedeuteten Messungen bekannt ist, kann man k_M finden aus:

$$k_R = \{0{\cdot}672 k_H + 0{\cdot}328 k_M\} 0{\cdot}05.$$

Dabei ergeben sich folgende Zahlen:

Esterifiz. Säure	k_R (gem.)	k_H	k_M	$k_M : k_H$	$C . \gamma k_H$	$C(1-\gamma) k_M$
Phenylessigsäure	2·23	44	45·7	1·04	1·48	0·75
Essigsäure	4·86	98	96	0·98	3·29	1·57
n.-Buttersäure	2·23	43	47·9	1·11	1·44	0·79
i.-Buttersäure	1·55	32·6	27·8	0·85	1·11	0·45
i.-Valeriansäure	0·583	12	11	0·92	0·403	0·18

Die beiden letzten vertikalen Reihen zeigen, wie der Anteil von k_R, der von den H-Ionen geliefert wird, hier nur zweimal so gross ist wie der von den undissociierten Säuremolekülen gelieferte Anteil. Die für k_H und k_M gefundenen Werte sind für eine bestimmte Reaktion

wenig verschieden. Zum Vergleich mit der obigen Tabelle nehme man die Essigsäureesterifikation. Wie zu erwarten, ist auch für die andern Esterifikationen der Quotient $k_M : k_H$ nahezu 1.

Die Werte, die man für k_R aus γ, k_H, k_M und C berechnet, sind jetzt unabhängig von dem Werte, den man für γ einsetzt, es besteht also in diesem Falle kein Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und katalytischer Wirksamkeit. Da die hier gefundenen Werte für k_M praktisch identisch sind mit k_H, ist die katalytische Wirksamkeit der Salzsäurelösung so gross, als ob bei dieser Konzentration sämtliche Moleküle in Ionen zerfallen wären.

Da es nicht wahrscheinlich ist, dass dieses nur für diese zufällig gewählte Konzentration gelten wird, ist zu erwarten, dass die katalytische Wirkung der Salzsäure proportional der Säurekonzentration sein wird. Dieses ist bereits in einer ältern Publikation von H. Goldschmidt[1]) für die Esterifikation von Benzoesäure mit Salzsäure in absolutem Äthylalkohol festgestellt. Eine grosse Reihe von Beispielen brachte später A. Kailan[2]), der allerdings auch einige Ausnahmen auffand[3]).

Dieselbe Tatsache geht auch aus den folgenden Zahlen aus der gleichen Abhandlung von Goldschmidt und Thuesen hervor. Die Konstanten habe ich berechnet aus den Werten für 0·05-norm. Salzsäure gemessen, unter Voraussetzung der Proportionalität.

Essigsäure-Esterifikation mit 0·025-norm. Salzsäure
k_R ber. 2·43
„ gem. 2·505
Essigsäure-Esterifikation mit 0·01 „ „
k_R ber. 0·98
„ gem. 0·927
Isobuttersäure-Esterifikation mit 0·025 „ „
k_R ber. 0·815
„ gem. 0·792
Benzoesäure-Esterifikation mit 0·1 „ „
k_R ber. 0·312
„ gem. 0·308

Diese Zahlen beziehen sich auf Methylalkohol. Der Wert von

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 3218 (1895).

[2]) Wiener Monatsh. **28**, 115, 559, 571, 1163, 1187 (1907); Lieb. Ann. **351**, 186 (1907).

[3]) Wiener Monatsh. **27**, 997 (1906); **28**, 705, 673, 965, 1069 (1907).

$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ ist für Salzsäure nach Goldschmidt und Thuesen bei 0·1-norm. 0·60; für 0·01-norm. ca. 0·80. Ein Beleg für äthylalkoholische Salzsäurelösungen liefert weiter noch eine Arbeit von H. Goldschmidt und Udby[1]):

Essigsäure-Esterifikation

k_R	für	0·1-norm. Salzsäure	2·75
„	„	0·001 „ „	0·0235

$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ ist für letztere Lösung etwa zweimal so gross wie für die konzentriertere[2]).

Hier besteht also kein Zusammenhang zwischen katalytischer Wirkung und elektrischer Leitfähigkeit, denn man kann sagen, dass die katalytische Wirkung proportional der Bruttosäurekonzentration ist.

Wenn wir uns nun für einen Augenblick frei machen von der Hypothese der elektrolytischen Dissociation und deren Konsequenzen[3]), und von derjenigen der katalytischen Wirkung des undissociierten Säuremoleküls, so lässt dieses experimentelle Ergebnis sich durch zwei andere Annahmen viel einfacher erklären:

a) Sämtliche Salzsäuremoleküle sind bei jeder Konzentration in Ionen zerfallen. Das *H*-Ion ist der Katalysator. Die Änderung der molekularen Leitfähigkeit mit der Konzentration rührt dann nicht von einer Änderung des Dissociationsgrads her.

b) Die Salzsäuremoleküle sind in der Lösung überhaupt nicht in freie Ionen zerfallen. Sämtliche Moleküle befinden sich bei jeder Kon-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 728 (1907).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 131 (1914).

[3]) Es ist dieses gerechtfertigt, wenn man bedenkt, dass diese Hypothese anfänglich nur für wässerige Lösungen aufgestellt wurde. Auch Vertreter der Hypothese haben, wie man aus der Literatur ersehen kann, damals gemeint, dass überhaupt keine elektrolytische Dissociation in nichtwässerigen (z. B. alkoholischen) Lösungen stattfand. Als sich nun herausstellte, dass Elektrolyte in nichtwässerigen Lösungen elektrisch leiten, katalytisch wirken können, anomale (zu grosse) Siedepunktserhöhungen, bzw. Gefrierpunktserniedrigungen geben, hat man die genannte Hypothese auf die nichtwässerigen Lösungen übertragen. Sie enthält denn auch nichts, das dieses nicht erlauben würde. Aber ein quantitativer Zusammenhang zwischen elektrischen, katalytischen und osmotischen Erscheinungen ist noch in keinem Fall in nichtwässeriger Lösung nachgewiesen worden. Zwar besteht zwischen den beiden ersten Erscheinungsreihen der gleiche Zusammenhang wie in wässerigen Lösungen, aber die Abweichungen zwischen γ, berechnet aus der elektrischen Leitfähigkeit und aus der Siedepunktserhöhung, sind für Alkohol z. B. viel grösser als für wässerige Lösungen. Vgl. E. Cohen, Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 1 (1898); H. R. Kreider u. Jones, Amer. Chem. Journ. **45**, 282 (1911).

zentration im gleichen Zustand. Nicht das *H*-Ion, sondern das Säuremolekül selbst ist der Katalysator. Die Änderung der Leitfähigkeit mit der Konzentration rührt nicht von einer Änderung des Dissociationsgrads her.

Auch zur Entscheidung dieser Fragen werden offenbar osmotische (bzw. kryoskopische und ebullioskopische) Messungen Bedeutung haben. Solche an Salzsäure in Alkohol auszuführen, dürfte aus bekannten Gründen Schwierigkeiten bieten.

Nun hat aber H. Goldschmidt[1]) nachgewiesen, dass die Sulfosalicylsäure als Katalysator in Äthylalkohol 0·885mal so stark ist wie die Salzsäure. Es muss also für sie der Quotient $k_M : k_H$ auch ungefähr Eins sein. Dass sie ein starker Elektrolyt ist, wies H. Braune nach[2]). Der Dissociationsgrad (bei 25°) einer 0·1-norm. Lösung ist 0·33[3]). Als nun einige orientierende Siedepunkterhöhungsbestimmungen in Äthylalkohol ein M. G. von ca. 215 lieferten bei einer Konzentration von 0·13-norm., während das theoretische M. G. 218 ist, schien mir die zweite der genannten Hypothesen die wahrscheinlichere. Spätere, genauere Bestimmungen, welche gleich ausführlicher angegeben werden, geben einen etwas tiefern Wert: ca. 205. Das M. G. ändert sich kaum mit der Konzentration. Auch einige andere Erscheinungen scheinen für die zweite Hypothese zu sprechen. Setzt man zu einer Lösung irgend einer schwachen Säure ein Salz mit dem gleichen Anion zu, so nimmt bekanntlich die katalytische Wirkung ab. Setzt man aber zu Salzsäure in äthylalkoholischer Lösung ein organisches Hydrochlorid zu, so ändert sich die katalytische Wirkung nicht wesentlich[4]). Es ist dieses natürlich ebensowohl in Übereinstimmung mit der Annahme, dass die katalytische Wirkung eines *H*-Ions gleich derjenigen eines undissociierten Salzsäuremoleküls ist, wie mit der uns jetzt beschäftigenden Annahme.

Für alkoholische Lösungen von Pikrinsäure habe ich nachgewiesen[5]), dass ihre katalytische Wirkung für eine bestimmte Konzentration an *p*-Toluidinpikrat genau gleichviel abnimmt wie für die gleiche Konzentration an Tripropylaminpikrat oder β-Naphtylaminpikrat. Man kann diese Pikrate kinetisch nicht unterscheiden. Fasst man diese Erscheinung im Sinne der Dissociationstheorie auf, so muss man also an-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 4 (1909).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 199 (1913).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 139 (1914).
[4]) H. Goldschmidt, Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 4 (1909).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 219 (1913).

nehmen, dass sie bei gleicher Konzentration gleichviel in ihre Ionen gespalten sind. Dieses ist nun befremdend, wenn man die grosse Verschiedenheit der basischen Komponente dieser Salze bedenkt. In Wasser sind die Affinitätskonstanten der Basen:

$5{\cdot}5 \,.\, 10^{-4}$ Tripropylamin,
$2 \,\,.\, 10^{-9}$ p-Toluidin,
$1{\cdot}9 \,.\, 10^{-10}$ β-Naphtylamin.

Würde man annehmen, dass diese Salze, welche in Alkohol starke Elektrolyte sind, in anderer Weise wie durch freie Ionen wirken, dass auch ihre Moleküle sich alle bei jeder Konzentration im gleichen Zustande befinden, so wäre ein so einheitliches Benehmen wenigstens verständlich.

Dass diese Annahme richtig ist, beweist folgende Berechnung:

Ich habe früher die Geschwindigkeitskonstanten angegeben, welche gemessen werden, wenn man Diazoessigsäureäthylester in absolut äthylalkoholischer Lösung zersetzt und als Katalysator Gemische von Pikrinsäure und die genannten Pikrate verwendet[1]). Weiter habe ich nachweisen können, dass man die Geschwindigkeitskonstante für eine Pikrinsäurelösung jeder beliebigen Konzentration aus der Gleichung:

$$k_R = \{\gamma \,.\, k_H + (1 - \gamma)\, k_M\}\, C$$

berechnen kann, wenn k_H und k_M gegeben sind, während γ aus der Affinitätskonstanten, welche in Äthylalkohol $4{\cdot}82 \,.\, 10^{-4}$ beträgt, abgeleitet wird.

Wäre der „Dissociationsgrad" des Salzes gegeben, so würde man in gleicher Weise, indem man die Dissociationsänderung der Säure infolge des Salzzusatzes berechnete, die zu erwartenden Geschwindigkeitskonstanten für die Gemische voraussagen können.

Die Konzentration der Pikrinsäure war in all den zu betrachtenden Versuchen dieselbe ($v = 110\,L$). Der Wert von γ ist bei dieser Konzentration 0·202. Die Änderung x des Dissociationsgrads der Säure lässt sich also berechnen aus:

$$\frac{(0{\cdot}202 - x)\,(0{\cdot}202 - x + P)}{(0{\cdot}798 + x)\,110} = 4{\cdot}82 \,.\, 10^{-4},$$

worin P, wenn wir die Dissociationshypothese anwenden, die relative Konzentration an Pikrinsäureanionen in der säurefreien Salzlösung bedeutet[2]). Nehmen wir dagegen an, dass sämtliche Moleküle eines solchen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 216 (1913).

[2]) Unter der Voraussetzung, dass der Dissociationsgrad des Salzes sich durch

Salzes sich bei jeder Konzentration im gleichen Zustande befinden, und dass alle Moleküle direkt an dem Zurückdrängen teilnehmen, so muss für P, unabhängig von der Vorstellung, welche wir uns von dem Vorgang machen, die Bruttosalzkonzentration eingesetzt werden.

Folgende Tabelle zeigt das Ergebnis der Berechnung nach der zweiten Methode:

$$k_H = 25{\cdot}8, \quad k_M = 1{\cdot}43\,[1]),$$

$$k_R = \{(0{\cdot}202 - x)\,25{\cdot}8 + (0{\cdot}798 + x)\,1{\cdot}43\}\,\frac{1}{110}.$$

Konzentration des Salzes	$\frac{\text{Konz. Salz}}{\text{Konz. Säure}} = P$	k_R gemessen	k_R berechnet
0	0	0·0580	(0·0580)
0·000909	0·100	0·0485	0·0498
0·001818	0·200	0·0410	0·0431
0·002727	0·333	0·0375	0·0384
0·003636	0·400	0·0322	0·0344
0·004545	0·500	0·0300	0·0313
0·00909	1·00	0·0220	0·0238
0·01363	1·50	0·0205	0·0204
0·02273	2·50	0·0180	0·0170
0·04545	5·00	0·0160	0·0152
0·0909	10·0	0·0145	0·0130

Die Abweichungen sind wohl nicht grösser, als man nach der Genauigkeit der Zahlen und dem grossen Umweg, auf dem dieses Ergebnis erhalten ist, erwarten dürfte. Damit ist die Richtigkeit der Voraussetzung erwiesen.

Die Werte für $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ für diese Salze sind leider nicht bekannt. Für eine 0·05-norm. Piperidinhydrochloridlösung in Äthylalkohol beträgt der Wert $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ bei 25° etwa 0·25[2]). Wie wir weiter unten zeigen werden, darf man daraus mit Sicherheit ableiten, dass auch für Tripropylaminpikrat usw. $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ angenähert diesen Wert hat. Setzt man das für den Versuch mit 0·04545-norm. Salz ein, so ergibt sich:

$$k_R = 0{\cdot}0220 \quad \text{gemessen } 0{\cdot}0160.$$

---

die Anwesenheit der Säure nicht wesentlich ändert. Jedenfalls ist P kleiner als die Bruttokonzentration des Salzes.

[1]) Berechnet mit einer etwas andern Affinitätskonstanten $4{\cdot}82 \cdot 10^{-4}$. Die Berechnung dieser Zahl wird später gegeben. Die alten Zahlen:

$$K = 6{\cdot}48 - 5{\cdot}00 \cdot 10^{-4}; \quad k_H = 23{\cdot}7 \quad \text{und} \quad k_M = 1{\cdot}43$$

geben kein anderes Resultat.

[2]) H. Goldschmidt, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 141 (1914).

Molekulargewichtsbestimmungen an Elektrolyten in Äthylalkohol.

Es wurde bereits angegeben, dass das M.G. von Sulfosalicylsäure in absolutem Alkohol nahezu normal gefunden wurde. Eine Durchnahme der Literatur zeigt, dass verschiedene anorganische Elektrolyte in Alkohol „Dissociationsgrade" von 40—60 % zeigen[1]), durch Siedepunktserhöhung gemessen. Eine Ausnahme zeigte nur das von E. Beckmann untersuchte Kaliumacetat, welches bei der geringsten Konzentration ein M.G. zeigt, welches etwas kleiner ist als das normale, um mit steigender Konzentration bald normales M.G. zu liefern[2]). Diese Substanz hat mit der Sulfosalicylsäure gemeinsam, dass beide ein organisches Ion besitzen. Dadurch entstand die Vermutung, dass Elektrolyte mit organischen Ionen bei der ebullioskopischen Bestimmung des M.G., vielleicht geringere Abweichungen von dem normalen M.G. liefern, als solche mit anorganischem Anion und Kation, ohne dass eine geringere Dissociation durch die Leitfähigkeit angezeigt wird. Um diese Vermutung zu prüfen, habe ich eine Reihe von organischen Elektrolyten untersucht, und diese Erwartung zum Teil bestätigt gefunden.

Es wurde der bekannte Beckmannsche Apparat in einfachster Form (Glasdampfmantel-Asbestheizkasten) benutzt. Als Füllmaterial bewährte sich sehr: etwa 12 Tetraeder aus vergoldetem Kupferblech von 0·1 mm Stärke, ein wenig Tariergranaten und weiter eine Schicht Glasperlen. In einem zweiten Apparat siedete immer eine Lösung von Acetanilid in Alkohol, wodurch es möglich war, in bekannter Weise Korrektionen für die Änderungen des Atmosphärendrucks (ca. 0·03° für 1 mm!) anzubringen. (Eine Lösung, weil diese regelmässiger siedet.) Die Thermometer wurden elektromagnetisch erschüttert und mit einem kleinen Mikroskop und elektrischer Skalenbeleuchtung abgelesen. Eine konstante Siedetemperatur wurde stets in etwa 20 Min., gerechnet vom Anfangen des Siedens, erreicht.

Der Alkohol wurde durch dreimalige Destillation von käuflichem absolutem Alkohol über Calcium gereinigt. Dass derselbe tatsächlich wasserfrei war, wurde durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit einer Pikrinsäurelösung in diesem Alkohol festgestellt. Diese Grösse ist sehr

---

[1]) E. Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 451 (1891); E. Cohen, Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 4 (1898); H. C. Jones, Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 114 (1899); H. R. Kreider u. Jones, Amer. Chem. Journ. **45**, 282 (1910)

[2]) Das Verhalten ist so auffallend, dass H. C. Jones, Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 114 (1899), vermutete, dass ein Versuchsfehler die Ursache sei. Nach dem Befund an Sulfosalicylsäure und dem noch mitzuteilenden wird man dem nicht beipflichten.

empfindlich gegen Wasser. Kennt man einmal die kleinste Leitfähigkeit, die man durch Destillation erreichen kann (man kann diese auch den Goldschmidtschen Daten[1]) entnehmen), so lässt sich noch ein Wassergehalt von 0·01 % mit einer 0·1-norm. Pikrinsäurelösung feststellen (durch Interpolation). Sicher die bequemste Methode, sehr geringe Wassermengen in Alkohol zu bestimmen.

Die gemessenen Temperaturdifferenzen betrugen ca. 0·1°. Die angewandte Alkoholmenge war immer 16·2 g. Es wurden meistens vier Portionen der zu untersuchenden Substanz eingeführt, wovon jede Portion ungefähr $1^1/_2$ Millimol enthielt. Die Konzentrationen waren also etwa 0·075-norm., 0·15-norm. usw.

Die Konstante wurde mit Salicylsäure und Acetanilid experimentell bestimmt.

	Salicylsäure I	Salicylsäure II
1.	$k = 1{\cdot}15$	$k = 1{\cdot}16$
2.	1·23	1·19
3.	1·225	1·21
4.	1·23	1·20

Eine Wiederholung, vier Monate später, mit dem gleichen Alkoholpräparat und einer neuen Apparatur ergab:

	Salicylsäure III	Acetanilid
1.	$k = 1{\cdot}18$	$k = 1{\cdot}14$
2	1·215	1·19
3.	1·21	1·155
4.	1·19	1·14
5.	1·21	

Die Differenz zwischen beiden Substanzen ist die gleiche, welche Beckmann (loc. cit.) fand. Da nun nach ihm die Salicylsäure diejenige Substanz ist, welche die dem theoretischen Wert am nächsten liegende Konstante liefert, habe ich, ohne Korrekturen für Lösungsmittel in Dampfform, Gradwert und Dichte der Lösungen anzubringen, alle Bestimmungen mit der Konstanten 1·16 für die erste Portion und alle

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 35 (1913); Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 4 (1909). Goldschmidt hat in seiner letzten Publikation [Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 133 (1914)] darauf hingewiesen, dass die Leitfähigkeitsbestimmung von Salzsäurelösungen in Alkohol ein Mittel zur Bestimmung des Wassergehalts ist. Es sei hier bemerkt, dass Fr. Bortini [Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 105 (1914)] bereits früher die Methode unter Benutzung von Pikrinsäure angegeben hat, und dass letztere bedeutend bequemer ist, da das Herstellen von Lösungen beliebiger, und besonders bestimmter Konzentration, sich mit Pikrinsäure natürlich viel leichter ausführen lässt. Die Empfindlichkeit ist die gleiche.

weitern Portionen mit der Konstanten 1·20 berechnet. (Bekanntlich geben die Bestimmungen bei der kleinsten Konzentration immer eine kleine Abweichung.)

Es wurden folgende Molekulargewichte gefunden:

Salzsaures Piperidin.	M.G. theor. 121.
1.	114·5
2.	121
3.	128
4.	134
Salpetersaures Piperidin.	M.G. theor. 148.
1.	141
2.	157·5
3.	182 (?)
Salzsaures Diäthylamin.	M.G. theor. 110.
1.	103
2.	112
3.	123
4.	129
Salzsaures Anilin.	M.G. theor. 130.
1.	119 (wahrscheinlich ein wenig in
2.	128 Base und Säure gespalten)
3.	141
4.	146
Na-Dichloracetat.	M.G. theor. 151.
1.	145
2.	169
3.	174
4.	189
Sulfosalicylsäure.	M.G. theor. 218.
1.	205
2.	198
3.	206
4.	196

Sämtliche Salze mit Ausnahme des Natriumdichloracetats waren sorgfältig gereinigt. Das *Na*-Salz wurde von Kahlbaum bezogen und ungereinigt benutzt. Die Sulfosalicylsäure war ein technisches Präparat, welches bei 80° getrocknet wurde und 103 % enthielt. Das Arbeiten damit ist wegen der grossen Hygroskopie etwas schwierig.

Man sieht, dass diese Substanzen, welche zu den stärksten Elektrolyten gehören, Molekulargewichte zeigen, welche von Werten, welche wenig (im Durchschnitt etwa 6 %) unter dem theoretischen Wert liegen, mit der Konzentration langsam ansteigen, um bald zu grosse Molekulargewichte zu zeigen.

Die Werte für $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ sind den Messungen von Goldschmidt[1]) zu entnehmen. Dieser Wert beträgt bei 25° für Piperidinhydrochlorid, Piperidinsulfosalicylat und Natriumsulfosalicylat (durch Extrapolation) etwa 0·25, bei einer Konzentration von 0·075-norm. (wie sie den ersten M.G.-Bestimmungen entspricht). Man darf daraus schliessen, dass auch für die andern von mir untersuchten Salze der Wert von $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ ungefähr so gross sein wird (vgl. Kreider und Jones, loc. cit., auch Goldschmidt und Thuesen, loc. cit.).

Für Sulfosalicylsäure ist nach Goldschmidt $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = 0{\cdot}35$ bei der kleinsten hier untersuchten Konzentration.

Man sieht, dass die M.G.-Bestimmungen bei dieser Konzentration eine Dissociation von etwa 0·10 anzeigen. Um die Unsicherheit, welche die Folge ist von der Temperaturdifferenz, möglichst auszuschliessen, bestimmte ich den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit einer 0·1-norm. Piperidinhydrochloridlösung und fand, dass dieser der gleiche war wie der, welchen Kreider und Jones fanden für Elektrolytlösungen in Äthylalkohol, welche so verdünnt waren, dass sie eine maximale molekulare Leitfähigkeit zeigten (Λ_∞). Es ist also unwahrscheinlich, dass die Werte für $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ bei der Siedetemperatur bedeutend anders sind.

Was das Ansteigen des M.G. oberhalb dem normalen Wert betrifft, so würde man die Annahme einer Association, welche den Effekt der Dissociation überdeckt, machen können. Der Anstieg ist, wie man sieht, ein recht regelmässiger. Extrapoliert man das M.G. auf die Konzentration Null, so ist die Abweichung zwischen diesem Wert und dem theoretischen M.G. etwa 10 % im Durchschnitt, während man eine Abweichung von 50 % erwarten sollte.

Bedenkt man nun noch, dass es Nichtelektrolyte gibt, welche ohne naheliegenden Grund grössere Abweichungen von dem theoretischen M.G. zeigen (vgl. Beckmann, loc. cit.), so wird man in den gefundenen Werten keine Widerlegung sehen der Annahme, dass in den verdünntern Lösungen der besprochenen starken Elektrolyte sämtliche Moleküle sich im gleichen, nichtdissociierten Zustande befinden. Dabei ist in Erwägung zu ziehen, dass die kinetischen Ergebnisse sich auf Lösungen beziehen, welche nicht konzentrierter sind als 0·1-norm.,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 129 (1914).

während die Abweichungen (nach oben) von dem M.G. in konzentriertern Lösungen gefunden werden.

Zwar zeigen alle untersuchten Elektrolyte ein etwas geringeres M.G. als das theoretische, und wird man geneigt sein, diese Erscheinung auch hier als eine typische für die Elektrolyte anzusehen. Aber da die Abweichung offenbar nicht im Verhältnis steht zu dem Werte $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$, welchen man nach der Hypothese der elektrolytischen Dissociation erwarten muss, hat es keine Berechtigung, anzunehmen, dass die elektrische Leitfähigkeit und das anomale M.G. in diesen Fällen in dem einfachen Zusammenhang stehen, welchen die Ionenhypothese angibt.

Es wäre wohl erwünscht, wenn man diese M.G. vergleichen könnte mit denjenigen von solchen Salzen, welche bei den kinetischen Messungen benutzt worden sind, also mit organischem Anion und Kation. Ich habe ähnliche Elektrolyte untersucht, sie zeigen zum Teil ein ähnliches Verhalten wie die hier aufgeführten, zum Teil aber ein so viel komplizierteres, dass es eine besondere Besprechung erwünscht macht.

Die kinetischen Messungen sprechen sehr zugunsten der neuen Auffassung. Die ebullioskopischen Bestimmungen sind mit derselben nicht in Widerspruch. Ausschlaggebend sind aber einige Erscheinungen, die bei der Untersuchung der Elektrizitätsleitung aufgefunden wurden.

Es ist einleuchtend, dass gerade die Erklärung der Phänomene der Elektrizitätsleitung bei der neuen Annahme Schwierigkeiten bieten wird. Wenn die gelösten Moleküle nicht im üblichen Sinn dissociiert sind, und ihr Zustand mit einer Änderung der Konzentration sich nicht ändert, kann die Varianz der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung nicht in üblicher Weise erklärt werden. Die einfachste Annahme, welche man machen kann, ist, dass die Abnahme der Leitfähigkeit mit steigendem Volumen herrührt von einer Vergrösserung der Entfernung der Moleküle, da diese in irgend einer Weise die Elektrizitätsleitung besorgen müssen.

Nun besteht bekanntlich eine Formel, welche die molekulare Leitfähigkeit ausdrückt als eine geradlinige Funktion von $\sqrt[3]{c}$, worin c die Bruttokonzentration bedeutet. Es ist dies die Formel von F. Kohlrausch[1])

$$\Lambda_v = \Lambda_\infty - a\sqrt[3]{c}.$$

Hierin ist a eine Konstante, $\sqrt[3]{c}$ ist bekanntlich proportional der

[1]) Wied. Ann. **26**, 161 (1885).

mittlern linearen Entfernung der gelösten Moleküle. Diese Formel stützt sich offenbar auf eine Annahme, welche mit der hier verteidigten identisch ist, denn sie drückt die Leitfähigkeit bei jeder Konzentration aus als eine Funktion der Bruttokonzentration. Sie ist zunächst für wässerige Lösungen aufgestellt, und wir werden über ihre Bedeutung uns später Rechenschaft abzulegen versuchen.

Zunächst sei nur angezeigt, dass sie die Leitfähigkeit von Lösungen von Salzsäure in Alkohol in ausgezeichneter Weise wiedergibt.

Salzsäure in Methylalkohol (nach Messungen von H. Goldschmidt und Thuesen loc. cit.)[1]).

c	$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$	Λ_v	a
0·1	0·601	115·4	165·3
0·05	0·672	129·1	171·0
0·025	0·734	140·9	174·8
0·0125	0·791	151·8	173·5
0·00625	0·836	160·5	171·2
0·003125	0·871	167·2	169·8
0·0015625	0·895	171·9	172·9
∞	1·00	192	

Auch die von Goldschmidt gemessenen Salze befolgen das gleiche Gesetz. Da diese aber etwas „alkoholytisch" gespalten sind, werden die Zahlen hier nicht angegeben. Man darf aber nach diesem Beispiele wohl erwarten, dass dieses Gesetz für starke Elektrolyte in Alkohol eine gleich grosse Bedeutung hat, wie in Wasser.

Erfolgreiche Rechnungen an KJ und Tetraäthylammoniumjodid in Methyl- und Äthylalkohol, auch in Acetonitril und Nitromethan geben J. C. Philip und Courtman[2]).

Auch dieses scheint mir sehr zugunsten der neuen Auffassung zu sprechen. Überzeugender noch ist vielleicht die Berechnung der Änderungen, welche die elektrische Leitfähigkeit von Säurelösungen in Alkohol durch Wasserzusatz erfährt. Ein kleiner Wassergehalt des Alkohols verursacht zu gleicher Zeit eine merkwürdige Änderung der katalytischen Wirkung der gelösten Säure und deren Leitfähigkeit. Da diese Erscheinungen zu einer weitern Ausbildung unserer Hypothese führten und auch sonst Bedeutung haben dürften, sollen sie kurz allgemein beschrieben werden.

Dass das Wasser auf viele Reaktionen, welche nicht in Lösung

[1]) Die Verfasser geben an, dass diese Formel benutzt wurde zur Bestimmung von Λ_∞.

[2]) Journ. Chem. soc. **97**, 1261 (1910).

verlaufen, einen bedeutenden Einfluss hat, ist allgemein bekannt. Weniger, dass es auch das Verhalten von vielen in nichtwässeriger Lösung sich befindenden Elektrolyten stark beeinflusst[1]). Wird eine Lösung irgend einer Säure in absolutem Alkohol versetzt mit ein paar Prozent Wasser, so nimmt die katalytische Wirkung der Säure sehr stark ab. So ist z. B. bei der Zersetzung von Diazoessigsäureäthylester in absolutem Äthylalkohol die katalytische Wirkung einer 0·00906-norm. Pikrinsäurelösung siebenmal so gross, wie in einer Lösung, welche 36 g Wasser pro Liter enthält (Millar, loc. cit.). Die Konstante für die Esterifikation von Phenylessigsäure mit Salzsäure (0·05-norm.) in abs. Methylalkohol ist ungefähr elfmal so gross, wie die Konstante in einem Alkohol, der 36 g Wasser pro Liter enthält (Goldschmidt und Thuesen loc. cit.).

Ein Wasserzusatz über 5% hat einen relativ sehr geringen Einfluss[2]). Die Aktivität geht durch ein Minimum, um von da an mit steigendem Wassergehalt anzusteigen.

Bei der Änderung des elektrolytischen Widerstandes verhalten sich die Säuren sehr verschieden. Der Widerstand derjenigen Säuren, welche in Wasser und Alkohol zu den stärksten gehören (Salzsäure, Sulfosalicylsäure), nimmt durch einen geringen Wasserzusatz erst stark zu (um bei weiterem Wasserzusatz durch ein Maximum zu gehen). Der Dissociationsgrad $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ aber bleibt, wenigstens für Salzsäure, praktisch konstant.

Der Widerstand der Lösungen von Säuren, welche in Alkohol schwach sind (sie sind in Wasser viel stärker), und die eine Affinitätskonstante zeigen, wie Pikrinsäure, Trichlorbuttersäure, Trichloressigsäure, nimmt durch einen kleinen Wasserzusatz stark ab, um mit steigendem

---

[1]) T. Godlewsky, Journ. Chim. Phys. **3**, 392 (1905); H. Goldschmidt u. Udby, Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 720 (1907); H. Goldschmidt, Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 627 (1910); **89**, 129 (1914); Goldschmidt u. Thuesen, Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 30 (1913); Goldschmidt, Zeitschr. f. Elektrochemie, **15**, 4, 305, 470 (1909); **17**, 604 (1911); **20**, 473 (1914; G. Bredig u. O. Lichty, Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 459 (1906); G. Bredig u. Fraenkel, Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 525 (1905); W. Fraenkel, Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 202 (1907); G. Bredig, Zeitschr. f. Elektrochemie, **18**, 535 (1912), W. Millar, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 129 (1913); H. Braune, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 170 (1913); A. Kailan, loc. cit. und Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 706 (1913), **87**, 619; **88**, 65 (1914); A. Kailan, Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 106, 500, 987 (1909); A. Kailan, Wiener Ber. Abt. IIb, **115**, 341 (1906); **117**, 513, 776 (1908); E. P. Wightman, Wiesel, Jones, Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 2243 (1914); Fr. Bortini, Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 104 (1914).

[2]) Es beziehen sich die Angaben, wenn nicht anders angegeben, auf konstante Säurekonzentration.

Wassergehalt immer langsamer abzufallen. Der Wert für $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ nimmt stark zu (bei höhern Wasserkonzentrationen langsamer). Es gilt das Gesagte für alle untersuchten Säurekonzentrationen, aber die relative Abnahme des Widerstandes wird bei den letztern Säuren mit abnehmender Säurekonzentration geringer, was die Zunahme des Quotienten $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ durch Wasserzusatz verursacht.

Auch das Absorptionsspektrum einer alkoholischen Pikrinsäurelösung, welches bedeutend verschieden ist von dem einer gleichkonzentrierten wässerigen Lösung, ändert sich durch Wasserzusatz in dem Sinn, dass es aussieht, als ob der Dissociationsgrad durch das Wasser sehr stark zunimmt[1]). Diese Umstände erschweren das Verständnis der gleichzeitigen Abnahme der katalytischen Wirkung sehr.

Folgende, der Untersuchung von Bortini (loc. cit.) entnommene Figuren dürften diese Änderungen übersichtlich darstellen, sie beziehen sich auf Pikrinsäure in Äthylalkohol.

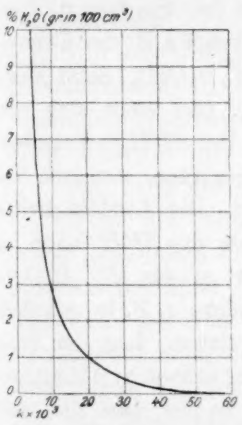


Fig. 1.
Änderung der katalytischen Wirkung.

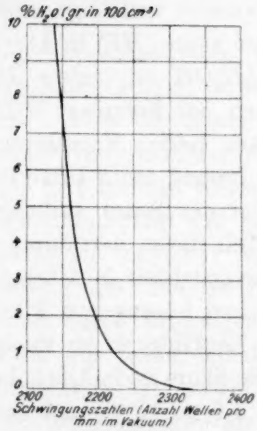


Fig. 2.
Änderung der Absorptionsgrenze.

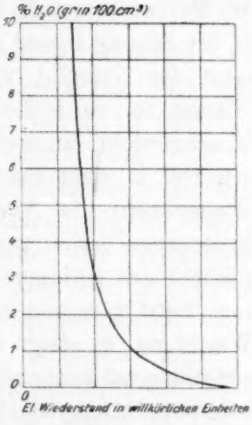


Fig. 3.
Änderung des elektrolytischen Widerstands.

Auch andere Eigenschaften der Lösungen ändern sich, z. B. die Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen nimmt ab. Immer wird durch Wasserzusatz die chemische Wirksamkeit der gelösten Säuren geringer, obwohl die elektrischen und optischen Messungen bei den schwachen Säuren eine starke Zunahme des Dissociationsgrades anzeigen und bei der Salzsäure Konstanz. Die Erscheinung ist auch deshalb entgegen

[1]) Fr. Bortini, Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 104 (1914).

der zu erwartenden, da doch das Wasser die am meisten aktiven Säurelösungen liefert.

Es zeigt sich hier also deutlich ein spezifischer Einfluss des Lösungsmittels auf die gelöste Substanz, es ist, als ob sich zwischen beiden eine Reaktion abspiele. Dieser Vorgang muss natürlich auch auftreten, wenn diese Säuren in Wasser gelöst werden. Die Änderungen, welche stattfinden, wenn Wasser zu einer alkoholischen Säure- (Elektrolyt-) lösung in Alkohol zugesetzt wird, erlaubt die Reaktion, welche auftritt, wenn diese Substanzen in Wasser gelöst werden, an verdünnten Lösungen zu studieren.

Als das Wesentliche bei der Auflösung von Elektrolyten betrachten wir das Auftreten der elektrolytischen Dissociation, und es steigt die Frage auf, inwieweit die oben genannten Leitfähigkeitsänderungen als Äusserungen von Dissociationsvorgängen betrachtet werden können, eine Frage, die natürlich für unsere Arbeitshypothese von Bedeutung ist.

Von H. Goldschmidt ist zur Erklärung dieser Erscheinungen eine Hypothese vorgeschlagen worden[1]), die auch später von G. Bredig[2]), W. Millar[3]) und H. Braune[4]) verteidigt worden ist. Sie besagt, dass in der Lösung irgend einer Säure (HR) in Äthylalkohol z. B., der Katalysator der Komplex $H^0C_2H_5OH$ ist (neben HRC_2H_5OH). Setzt man Wasser zu, so bildet sich der Komplex H^0H_2O, und stellt sich ein Gleichgewicht ein zwischen beiden Komplexen. Der H^0H_2O-Komplex soll nun in alkoholischer Lösung nicht katalytisch wirken, wodurch bei Wasserzusatz die Aktivität der Säure zurückgeht. Die Leitfähigkeitsänderungen sollen zum Teil davon herrühren, dass das H^0H_2O-Ion in Alkohol eine geringere Beweglichkeit in Alkohol hat als das $H^0C_2H_5OH$-Ion. Setzt man nun zu einer Lösung von Pikrinsäure z. B. in Alkohol Wasser zu, so steigt die Leitfähigkeit an infolge davon, dass der Dissociationsgrad zunimmt (die Säure ist in Alkohol sehr schwach: Affinitätskonstante in Äthylalkohol $4{\cdot}8 \times 10^{-4}$), und zwar so viel, dass die entgegengesetzte Wirkung auf die Leitfähigkeit (die Abnahme der Beweglichkeit) mehr als kompensiert wird. Bei einer Lösung von Salzsäure (welche auch in Alkohol stark ist) soll nur der zweite Einfluss wirken[5]).

Diese Arbeitshypothese bringt die Erscheinungen in Einklang mit der Theorie der elektrolytischen Dissociation. Es würde das zu ungunsten

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 720 (1907) und spätere Publikationen.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 535 (1912).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 129 (1913).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 170 (1913).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 34 (1913).

der uns beschäftigenden Annahme über den Zustand von in Alkohol gelösten starken Elektrolyten sprechen. Man kann aber, wie mir scheint, leicht nachweisen, dass die skizzierte Arbeitshypothese unwahrscheinlich ist; dass die Tatsachen im Gegenteil nur in Übereinstimmung sind mit der Annahme, dass sich sämtliche Salzsäuremoleküle bei jeder Säurekonzentration im gleichen Zustande befinden, und dass das Salzsäuremolekül der Katalysator ist.

Die Untersuchungen von E. Washburn[1]) und E. H. Riesenfeld und Reinhold[2]) über die Hydratation der Ionen stimmen, wenn auch in vielem quantitativ nicht, doch darin überein, dass das *H*-Ion praktisch nicht solvatiert ist in wässeriger Lösung. Auch Buchböck[3]) fand eine relativ geringe Hydratation. Jedenfalls ist es das am wenigsten solvatierte Ion, wofür auch die grosse Beweglichkeit spricht. Man sollte also nach der Goldschmidtschen Annahme bei in Alkohol gelösten Salzen erst recht grosse Änderungen der Leitfähigkeit durch Wasserzusatz erwarten (die unwahrscheinliche Annahme, dass dort, im Gegensatz zur Salzsäure, eine starke Dissociationszunahme stattfindet, ausgeschlossen).

Nun hat Goldschmidt nachgewiesen, dass die Leitfähigkeit von Lithiumchlorid, in Äthylalkohol gelöst, durch Wasser (bis 5%) nicht wesentlich geändert wird[4]). Auch die Messungen von E. Cohen[5]) und H. R. Kreider und Jones[6]) zeigen dieses für andere Salze.

Man kann der Frage in folgender Weise zahlenmässig beikommen. Wenn die Leitfähigkeitsänderung der Salzsäurelösung bei Wasserzusatz tatsächlich die Folge ist von einer Änderung des Dissociationsgrades neben einer Änderung der Ionenbeweglichkeit, so muss man letztere Grösse isolieren können durch Messungen an Säurelösungen, welche so verdünnt sind, dass sie nur Ionen enthalten. Aber auch wenn nur einer dieser Faktoren Bedeutung hat, ist bei Voraussetzung der Gültigkeit der Dissociationshypothese zu erwarten, dass Wasser in konzentrierten Lösungen einen quantitativ andern Einfluss haben muss als in verdünntern.

Setzt man aber voraus, dass sich sämtliche Salzsäuremoleküle bei jeder Konzentration im gleichen Zustand befinden, und dass bei Salz-

[1]) Jahrb. d. Rad. u. Elektronik **5**, 493 (1908); **6**, 69 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 672 (1909); Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 654 (1909).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 563 (1906).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 138, (1914).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 1 (1898).

[6]) Amer. Chem. Journ. **45**, 282 (1910).

säure die Änderungen der molekularen Leitfähigkeit mit dem Volumen nicht von einer Änderung des Dissociationsgrades, sondern von der Änderung der Entfernung zwischen den Molekülen verursacht wird, so wird man auch den Einfluss des Wassers durch einen Vorgang zwischen dieser Substanz und den gelösten Molekülen zu erklären haben. Ohne dass man sich eine Vorstellung über das Wesen der Elektrizitätsleitung in diesem Fall bildet, muss man annehmen, dass dieser Vorgang die Fähigkeit der Moleküle, die Elektrizität zu leiten, verringert. Nun ist die molekulare Leitfähigkeit bei jeder Konzentration eine Funktion der Bruttosäurekonzentration. Wenn das Massenwirkungsgesetz für den angedeuteten Vorgang gilt, so ist zu erwarten, dass die Abnahme der Leitfähigkeit durch Wasserzusatz (bei konstantem Säuregehalt) bei jeder Säurekonzentration proportional der Leitfähigkeit in absolutem Alkohol sein wird.

Dass dieses der Fall ist, zeigt folgende Tabelle. Sie ist berechnet nach den Angaben von Goldschmidt und Thuesen[1]). Es sind angegeben Bruttosäurekonzentration, $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ in wasserfreiem Methylalkohol; und in den mit 0·1, 0·2 usw. überschriebenen Kolumnen die Werte von Λ_v für $n = 0$ dividiert durch Λ_v für $n = 0{\cdot}1$ usw. für die in der gleichen horizontalen Reihe angegebene Säurekonzentration, worin n den Wassergehalt in Molekülen pro Liter bedeutet. Diese Quotienten sollen, wenn unsere Voraussetzung richtig ist, in einer vertikalen Kolumne konstant sein.

Säure-konzentration	$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$	(Λ_v für n) : (Λ_v für $n = 0$)				
		$n = 0{\cdot}1$	$n = 0{\cdot}2$	$n = 0{\cdot}5$	$n = 1{\cdot}0$	$n = 2{\cdot}0$
0·1	0·601	(0·866)	(0·794)	0·706	0·676	—
0·05	0·672	0·848	0·775	0·702	0·675	0·581
0·025	0·734	0·845	0·771	0·703	0·678	0·578
0·0125	0·791	0·840	0·764	0·701	0·679	0·581
0·00625	0·836	0·835	0·760	0·702	0·681	0·571
0·003125	0·871	0·829	0·757	0·703	0·685	0·568
0·0015625	0·895	0·823	0·753	0·703	0·679	0·564
0·	1·	0·818	0·745	0·703	0·677	0·557

Man sieht, dass, besonders bei Aussonderung der beiden eingeklammerten Zahlen (grösste Säurekonzentration!), die Quotienten in einer vertikalen Kolumne tatsächlich nahezu konstant sind. Ob der kleine Gang in den ersten beiden Kolumnen reell ist, ist natürlich nicht zu entscheiden. (Es ist zu bedenken, dass das exakte Verdünnen von alkoholischen Salzsäurelösungen eine viel schwierigere Operation ist als das von wässerigen Lösungen.)

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 32 (1913).

Es scheint mir, dass hiermit die aufgestellte Hypothese einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erhalten hat.

Man kann das Ergebnis der Berechnung auch so ausdrücken: Der Quotient $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ ist unabhängig von dem Wassergehalt (bei nicht zu grosser Wasserkonzentration), d. w. s., der scheinbare Dissociationsgrad ändert sich nicht (kaum) mit dem Wassergehalt. Folgende Tabelle zeigt eine Zusammenstellung der Werte von $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ für verschiedene Wasser- und Säurekonzentrationen. Sie sind gleichfalls der Arbeit von Goldschmidt und Thuesen entnommen.

Es sei hervorgehoben, dass die Verfasser selbst auf diese auffällige Konstanz aufmerksam gemacht haben[1]).

Säurekonzentration	$n=0$	$n=0{\cdot}1$	$n=0{\cdot}2$	$n=0{\cdot}5$	$n=1{\cdot}0$	$n=2{\cdot}0$	$\left(\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}\text{ für } n=0\right):\left(\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}\text{ für } n=2\right)$
0·1	0·601	0·634	0·639	0·604	0·601	0·627	0·96
0·05	0·672	0·698	0·700	0·672	0·671	0·699	0·96
0·025	0·734	0·758	0·760	0·733	0·735	0·765	0·96
0·0125	0·791	0·811	0·811	0·787	0·793	0·811	0·97
0·00625	0·836	0·853	0·853	0·834	0·841	0·851	0·98
0·003125	0·871	0·883	0·885	0·870	0·882	0·881	0·99
0·0015625	0·895	0·902	0·904	0·895	0·898	0·914	0·98

Das gleiche hat neuerdings Goldschmidt für Salzsäure in Äthylalkohol nachgewiesen[2]). Wie sich bereits bei den katalytischen Erscheinungen zeigt, unterscheidet sich Methylalkohol prinzipiell in nichts von Äthylalkohol. Die allgemeinen Folgerungen, wozu wir im folgenden gelangen werden, gelten für beide Lösungsmittel.

Ganz anders benehmen sich die Pikrinsäure und die andern, in Alkohol schwachen Säuren.

Hier nimmt durch Wasserzusatz die molekulare Leitfähigkeit bei jeder gemessenen endlichen Konzentration stark zu. Aber der relative Einfluss des Wassers nimmt mit der Pikrinsäurekonzentration ab und muss schliesslich sein Vorzeichen umkehren (dieses ist experimentell nicht festgestellt worden), da die Werte von Λ_∞ durch Wasserzusatz

[1]) Ich habe gemeint, die Zahlen, zum Teil neu aus den Angaben von Goldschmidt abgeleitet, zum Teil in anderer Anordnung, ausführlich angeben zu müssen, da die Schlüsse, wozu sie den Verfasser führen, bedeutend von den hier entwickelten Anschauungen abweichen.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 129 (1914).

abnehmen. Folgende Tabelle bringt dieses zum Ausdruck. Sie enthält die aus der Arbeit von Goldschmidt und Thuesen abgeleiteten Werte von $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ für Lösungen von Pikrinsäure in Methylalkohol mit einem Wassergehalt von 0, 0·5, 1 und 2 Molekülen pro Liter. Eine horizontale Reihe gibt also die Änderung des scheinbaren Dissociationsgrades mit dem Wassergehalt an.

Konzentration der Pikrinsäure	Konzentration des Wassers				$\left(\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} \text{ für } n=0\right) : \left(\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} \text{ für } n=2\right)$
	0	0·5	1	2	
0·1	0·0512	0·119	0·166	0·26	0·197
0·05	0·0700	0·161	0·222	0·388	0·207
0·025	0·0958	0·214	0·294	0·43	0·223
0·0125	0·1309	0·286	0·382	0·535	0·245
0·00625	0·1758	0·371	0·485	0·645	0·273
0·003125	0·2357	0·480	0·600	0·75	0·314
0·0015625	0·3117	0·595	0·716	0·84	0·371

Man sieht, dass die Werte für $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ für jede Säurekonzentration mit dem Wassergehalt zunehmen, dass aber die relative Zunahme mit der Säurekonzentration abnimmt, wie die letzte vertikale Kolumne zeigt.

Oben ist bereits angegeben, dass, im Gegensatz zu der Salzsäure, die katalytische Wirkung einer Pikrinsäurelösung (in absolutem Alkohol) sich mit der Konzentration stark ändert (pro Mol. berechnet). Die elektrische Leitfähigkeit folgt dem Gesetze von Ostwald. Hier besteht also wohl Veranlassung, in der Lösung die Existenz zweier Molekelarten, deren relative Konzentrationen sich mit dem Volumen ändern, anzunehmen. Das gleiche gilt für alle Säuren, welche sich in bezug auf Leitfähigkeit, Katalyse und Wassereinfluss ebenso wie Pikrinsäure verhalten, wie Trichloressigsäure, Trichlorbuttersäure usw.

Obige Tatsachen genügen, um eine Hypothese aufzustellen, welche die gefundenen Erscheinungen in Zusammenhang bringt und eine Verallgemeinerung der Ergebnisse erlaubt.

Wir werden dabei folgendes zu berücksichtigen haben:

Es gibt in alkoholischer Lösung zwei Gruppen von Elektrolyten. Die eine umfasst die starken Säuren (bis jetzt nur Salzsäure ausführlich untersucht) und die Salze. Alle Erscheinungen weisen darauf hin, dass zwischen bestimmten Grenzen (welche in Methylalkohol bei der Konzentration 0 und 0·1-norm. liegen dürften) sämtliche Moleküle dieser Elektrolyte sich im gleichen Zustande befinden[1]) und nicht in freie

[1]) Es bezieht sich dieses hier und im folgenden nur auf den Effekt nach aussen.

Ionen gespalten sind. Denn es ist die katalytische Wirkung der Salzsäure proportional ihrer Bruttokonzentration, ihre Leitfähigkeit ändert sich mit dem Volumen nach dem Gesetz von Kohlrausch und nimmt durch Wasserzusatz proportional ihres eigenen Wertes ab. Der Quotient $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ aber ist von dem Wassergehalt unabhängig. Die katalytische Wirkung nimmt durch Wasser stark ab.

Die Leitfähigkeit der Salze gehorcht gleichfalls dem Gesetz von Kohlrausch, und ihre Wirkung auf die katalytische Aktivität der Säuren lässt sich durch die genannte Annahme voraus berechnen. Die M. G., von einigen starken Elektrolyten, ebullioskopisch bestimmt, sind angenähert normal.

Die andere Gruppe umfasst die meisten organischen Säuren. Ihre Leitfähigkeit ändert sich nach dem Gesetz von Ostwald, und ihre katalytische Wirkung steht in engem Zusammenhang mit der Leitfähigkeit. Hier scheint wohl eine Änderung in dem Zustand eines Teiles der gelösten Moleküle bei Verdünnung stattzufinden: ihre katalytische Wirksamkeit pro Bruttomolekül steigt mit der Verdünnung. Durch Wasserzusatz nimmt die molekulare Leitfähigkeit stark zu, gleichfalls der Quotient $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$, während die katalytische Wirkung, wie bei der Salzsäure, abnimmt.

Betrachten wir zunächst die Salzsäurelösungen. Da es keine *H*-Ionen im üblichen Sinne gibt, müssen wir einen andern Bestandteil als Katalysator ansehen. Nun haben wir bereits oben darauf hingewiesen, dass es erwünscht ist, einen Zusammenhang zwischen den elektrischen und chemischen (besonders katalytischen) Eigenschaften durch die aufzustellende Hypothese auszudrücken. Dass dieser tatsächlich besteht, geht jedenfalls aus dem Verhalten der schwachen Säuren hervor. Zu gleicher Zeit muss der Einfluss des Wassers auf den Katalysator erklärt werden.

Nach der Dissociationshypothese gibt es in jeder nicht zu verdünnten Elektrolytlösung elektrisch neutrale Moleküle neben elektrisch geladenen Ionen. Wir müssen uns das Entstehen der letztern nach der heutigen Auffassung über das Wesen der Elekrizität so vorstellen, dass sich ein Elektron von dem einen Atom loslöst und sich mit dem andern vereinigt[1]), wobei

[1]) Es scheint mir, dass hier eine Schwierigkeit vorliegt. Denn es ist ein Natriumion z. B. nicht positiv geladenes Natrium (und also nicht durch Na^+ anzugeben), sondern ein Natriumatom, woraus eines der Elektronen, woraus es zum Teil aufgebaut ist, entfernt worden ist. Es liesse sich also vergleichen mit dem Atom einer ganz andern Substanz.

zu gleicher Zeit eine Trennung der beiden entgegengesetzt geladenen Ionen erfolgen soll.

In dem Fall der Salzsäure in Alkohol findet nun eine solche Dissociation nicht statt.

Wir können all den genannten Umständen Rechnung tragen, wenn wir annehmen, dass die elektrische und die katalytische Wirkung der in Alkohol gelösten Salzsäuremoleküle herrühren von einer ungleichmässigen Verteilung der elektrischen Ladung im Moleküle, welche nicht von einer Trennung der Atome begleitet wird. Dieses können wir uns in einfachster Weise versinnbildlichen, indem wir einem Elektron eine besondere Lage innerhalb des Atomverbandes zuschreiben. Dieses Elektron gehört weder dem *H*-, noch dem *Cl*-Atom an, sondern bildet durch Kräfte elektrischer Natur das Bindeglied zwischen beiden. Das Molekül hat zwei Pole, und die Bedingungen, welche die Kräfte zwischen beiden beherrschen, werden für sämtliche Erscheinungen, welche als typisch für Elektrolyte bezeichnet werden müssen, von grosser Bedeutung sein. Wir dürfen erwarten und werden im folgenden diese Erwartung allgemein bestätigt finden, dass die Elektroaffinität der Atome zu den wichtigsten hier zur Geltung kommenden Faktoren gehört.

Die oben angegebenen Versuche und Überlegungen zeigen, dass bei starken Elektrolyten in alkoholischer Lösung nicht ein Gleichgewicht zwischen elektrisch polaren und nichtpolaren Molekülen besteht, sondern dass bei jeder Konzentration (innerhalb bestimmter Grenzen) alle Moleküle diese Eigenschaft der Polarität im gleichen Maße zeigen. Die elektrische Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ist dann ein Ausdruck für diese Eigenschaft und, wie wir im folgenden zeigen werden, für alle andern charakteristischen Eigenschaften der Elektrolyte. Dass die molekulare Leitfähigkeit mit steigender Konzentration abnimmt, ist also nicht die Folge einer Gleichgewichtsverschiebung, sondern von dem Auftreten eines intra- oder intermolekularen Vorganges, welcher das Leitvermögen des Moleküls verringert. Damit ist dem Verdünnungsgesetz von Kohlrausch eine einfache theoretische Unterlage gegeben.

Wenn die neue Hypothese sich bestätigt, und wir werden sehen, dass dieses allgemein, auch in wässeriger Lösung, der Fall ist, wird unsere Vorstellung über das Wesen der Elektrizitätsleitung in Elektrolytlösungen gründlich umgeändert werden müssen. Es soll aber diese Frage vorläufig unerörtert bleiben, die folgenden Entwicklungen sind durchaus unabhängig von der Einführung einer neuen diesbezüglichen Hypothese.

Zunächst sei gezeigt, dass nicht nur die katalytische Wirkung der Salzsäure pro Molekül unabhängig von der Konzentration ist, sondern dass die Wirkung eines Salzsäuremoleküls ebensogross ist, wie diejenige eines aktiven („dissocierten") Moleküls einer schwachen Säure.

Bei den schwachen Säuren geht, wie bereits oben angegeben, wohl eine Änderung in dem Zustande eines Teiles der gelösten Moleküle bei Änderung der Konzentration vor sich; es gibt in ihren Lösungen, wenn nicht zu verdünnt, zwei verschiedene Molekülarten. Auch besteht hier der bekannte Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und katalytischer Wirksamkeit. Wir wollen annehmen, obwohl es nach dem Obigen nicht mehr wahrscheinlich sein dürfte, dass dieser Vorgang bei wechselnder Konzentration tatsächlich eine Spaltung in Ionen ist. Wenn wir nun mit Hilfe der Gleichung:

$$k_R = \left\{ \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} k_H + \left(1 - \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}\right) k_M \right\} C$$

für eine bestimmte Reaktion, mit einer schwachen Säure als Katalysator, den Wert für k_H berechnen, so stellt sich heraus, dass dieser praktisch identisch ist mit der Wirkung des Salzsäuremoleküls, d. w. s. mit dem Wert, den man findet, wenn man die gleiche Reaktion mit Salzsäure katalysiert und die so gefundene Geschwindigkeitskonstante durch die Säurekonzentration dividiert. Dieses Ergebnis ist bereits oben (implicite) erhalten worden. Die Bedeutung dieser Tatsache leuchtet erst recht ein, wenn man den grossen Unterschied in den Werten von $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ und k_R für Salzsäure und für irgend eine schwache Säure vergleicht.

Nach den Angaben von Goldschmidt und Thuesen loc. cit. berechnete ich für 0·05-norm. ($= C$) Salzsäure, Pikrinsäure und Trichlorbuttersäure als Katalysatoren in Methylalkohol:

Esterifikation von:	Salzsäure $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = 0{\cdot}672$		Pikrinsäure $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = 0{\cdot}070$		Trichlorbuttersäure $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = 0{\cdot}00507$	
	k_R	$k_R : C$	k_R	k_H	k_R	k_H
Essigsäure	4·86	97	0·388	99	0·0256	94
Phenylessigsäure	2·23	45	0·178	44	0·0114	43·5
n.-Buttersäure	2·23	45	—	43	0·0119	45
i.-Buttersäure	1·55	31	0·131	32·6	0·00863	33
i.-Valeriansäure	0·583	11·7	0·0488	12	0·00319	12·4

Die erste horizontale Zahlenreihe zeigt, wie weit die Werte von $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ auseinander gehen; ein Vergleich der ersten, dritten und fünften

vertikalen Zahlenreihe, wie stark die gemessenen Reaktionskonstanten variieren, und der zweiten, vierten und sechsten Reihe, dass die Werte für k_H aus den schwachen Säuren praktisch identisch sind mit den Werten für $\frac{k_R}{C}$ bei Salzsäure. Man ersieht auch, dass $\frac{k_R}{C}$ für die beiden schwachen Katalysatorsäuren Werte liefern würde, welche sehr verschieden sind von $\frac{k_R}{C}$ für Salzsäure.

Es ist also die katalytische Wirkung von dem, was wir *H*-Ion genannt haben, praktisch gleich der katalytischen Wirkung eines Salzsäuremoleküls. Ähnliche Verhältnisse gelten für alle andern untersuchten Reaktionen in absolutem Alkohol, wie ich in der zitierten Arbeit nachgewiesen habe. Alles, was oben in bezug auf das Salzsäuremolekül gesagt worden ist, gilt also wahrscheinlich auch für die aktiven Moleküle dieser schwachen Säuren. Diese sind nicht in Ionen zerfallen, jedoch befinden sie sich in einem besondern Zustand, wobei das Molekül polar ist und die typischen Elektrolyteigenschaften zeigt. Hier kommen aber neben den aktiven nicht (wenig) aktive Moleküle in der Lösung vor.

Durch folgende Überlegung wird deutlich, weshalb hier ein Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und katalytischer Wirksamkeit besteht.

Bei Salzsäure nimmt die molekulare Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung zu, nicht infolge eines steigenden Dissociationsgrades, sondern infolge des Verschwindens irgend eines störenden Einflusses elektrischer Natur. Der Wert Λ_∞ bedeutet diejenige molekulare Leitfähigkeit, welche erreicht wird, wenn die Entfernung der Moleküle so gross geworden ist, dass der genannte störende Einfluss sich nicht mehr geltend machen kann. Nun sind die andern untersuchten Säuren (Pikrinsäure usw.) in Alkohol so schwach, dass sie in den konzentriertesten Lösungen nur eine sehr geringe Konzentration an aktiven Molekülen haben. Für die stärkste Säure, welche eine Affinitätskonstante zeigt, die Pikrinsäure, hat in Methylalkohol diese den Wert von $2{\cdot}5 \times 10^{-4}$. Bei $v = 10$ Liter ist $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = 0{\cdot}051$. Es befindet sich also ein Grammolekül aktive Moleküle in 200 Liter. Die Affinitätskonstante zeigt hier aber noch einen deutlichen Gang. Bei Trichlorbuttersäure ist das nicht mehr der Fall, die Affinitätskonstante ist $1{\cdot}3 \times 10^{-6}$. Bei $v = 10$ Litern ist $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = 0{\cdot}003\,61$, also kommt ein Grammolekül aktive Moleküle auf 3000 Liter. Die verdünnteste untersuchte Salzsäurelösung (0·0015-norm.) zeigt für

$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ 0·89. Es kommt also 1 Molekül auf 700 Liter. Bei grösserer Verdünnung wird $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ den Wert 1 erreichen, und mit dem Verschwinden der gegenseitigen Beeinflussung der Moleküle die molekulare Leitfähigkeit von dem Volumen unabhängig werden. Bei den schwachen Elektrolyten tritt diese gegenseitige Beeinflussung nicht auf infolge der kleinen Konzentration an aktiven Molekülen, auch bei grosser Bruttokonzentration. Die Änderung der molekularen Leitfähigkeit wird hier nur bedingt durch den Übergang von aktiven in nicht aktive Moleküle. Es muss hier die Leitfähigkeit $\left(\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}\right)$ den „Aktivierungsgrad" angeben, da erstere wenigstens angenähert proportional der Anzahl aktiver Moleküle ist. Der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und katalytischer Wirkung bei den schwachen Säuren ist dadurch verständlich[1]).

Wenn wir finden, dass bei den starken Elektrolyten in Alkohol eine Spaltung in Ionen nicht stattfindet, so ist es unwahrscheinlich, dass eine solche bei den schwachen auftreten soll. Doch ist es nicht zu verneinen, dass hier die Gültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes eine Schwierigkeit bildet. Bedenkt man, dass dieses Gesetz ein Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes ist, so wird man einsehen, dass es sehr wohl möglich ist, dass der Übergang von aktiven in nicht aktive Moleküle von dem Verdünnungsgesetz beherrscht wird. Nur ist nicht zu verstehen, weshalb die Konzentration der aktiven Moleküle im Quadrat erscheint, eine Schwierigkeit, die erst behoben werden kann, wenn wir das Wesen der Elektrizitätsleitung in solchen Lösungen kennen gelernt haben. Bis jetzt ist, wie gezeigt, darüber nichts bekannt. Dagegen lassen sich für die Auffassung, dass die sogenannte „Dissociationskonstante" das Gleichgewicht zwischen aktiven und nicht aktiven Molekülen darstellt (also eine Art Umwandlung beherrscht), verschiedene Gründe anführen. Ich hoffe, dieses später zu zeigen.

Hier soll nur noch kurz angegeben werden, wie die Erscheinungen, welche bei dem Zusatz von Wasser zu alkoholischen Elektrolytlösungen auftreten, durch die entwickelte Hypothese leicht verständlich werden.

Gibt man Wasser zu einer absolut alkoholischen Salzsäurelösung

[1]) Ich muss hier darauf aufmerksam machen, dass Gründe vorliegen, anzunehmen, dass zwischen den Eigenschaften von (aktiven) Molekülen von binären Elektrolyten mit einem organischen und einem anorganischen „Ion" und von binären Elektrolyten mit zwei anorganischen Ionen, wesentliche Unterschiede bestehen. Die gegebene Überlegung genügt vorläufig.

(wobei die Salzsäurekonzentration konstant gehalten wird), so findet offenbar ein Vorgang zwischen den Salzsäuremolekülen und dem Wasser statt. Diesen Vorgang kann man als Solvatation (Hydratation) bezeichnen, ohne dass damit angegeben werden soll, dass sich ein Solvat nach stöchiometrischen Verhältnissen bildet. Es ist wahrscheinlich, dass eine ähnliche Solvatation stattfindet, wenn Salzsäure in Wasser aufgelöst wird, und auch, wenn sie in absolutem Alkohol aufgelöst wird. Nimmt man nun an, dass es die an die Säuremoleküle gebundenen Lösungsmittelmoleküle sind, welche bei den Katalysen mit dem Substrat reagieren, so sieht man leicht ein, dass bei Wasserzusatz die katalytische Wirkung der in absolutem Alkohol gelösten Salzsäure stark abnehmen muss. Offenbar findet bei Wasserzusatz eine Konkurrenz zwischen Alkohol und Wasser statt, wobei letztere Substanz siegt.

Der Aktivierungskoeffizient (= Konzentration der aktiven Moleküle: Konzentration der Säure) ist für Salzsäure in Alkohol, wie oben nachgewiesen: 1. Er kann also durch Wasserzusatz nicht steigen. Eine Abnahme ist gleichfalls nicht wahrscheinlich, besonders wenn man weiss, wie es im zweiten Teil dieser Arbeit nachgewiesen wird, dass dieser Koeffizient für sämtliche starke Elektrolyte, also auch für Salzsäure, in Wasser den gleichen Wert 1 zeigt. In Übereinstimmung damit wird der scheinbare Dissociationsgrad $\left(\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}\right)$ durch Wasserzusatz nicht verändert.

Die schwachen Säuren benehmen sich anders. Wie Bortini[1]) spektrochemisch für Pikrinsäure und Goldschmidt[2]) durch Leitfähigkeitsmessungen für verschiedene in Alkohol schwache Säuren zeigte, nimmt ihre „Stärke“ durch Wasserzusatz bedeutend zu.

Es ist das nur zu erwarten, wenn man bedenkt, dass die Dissociationskonstante der Pikrinsäure z. B., in Wasser von der Grössenordnung 0·1 ist[3]), in Äthylalkohol aber $5 . 10^{-4}$[4]). Der Wert $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ nimmt durch Wasserzusatz stark zu. Aber die aktiven Moleküle, von denen oben gezeigt worden ist, dass sie sich (im reinen Lösungsmittel) katalytisch quantitativ wie Salzsäuremoleküle verhalten, ändern sich auch in bezug auf die Leitfähigkeit durch Wasserzusatz im gleichen Sinne wie die Salzsäuremoleküle: auch bei den schwachen Säuren nimmt Λ_∞ durch Wasserzusatz stark ab.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 104 (1914).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 476 (1914).
[3]) K. Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 563 (1904).
[4]) H. Braune, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 170 (1913).

Diese Verhältnisse werden durch folgende, der mehrfach zitierten Arbeit von Goldschmidt und Thuesen entnommene oder daraus abgeleitete Zahlen erläutert. Sie beziehen sich auf Methylalkohol.

		Wassergehalt in Mol pro Liter			
		0	0·5	1	2
Salzsäure 0·05-norm.	$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$	0·672	0·671	0·668	0·701
	Λ_∞	192	135	130	107
	k_R	2·23	0·60	0·389	0·188
Pikrinsäure 0·05-norm.	$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$	0·0700	0·161	0·222	0·338
	Λ_∞	182	107	98	90
	k_R[1])	0·178	—	0·090	0·065

Hier zeigt sich nun deutlich der Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit (oder elektrischer Aktivität) des Moleküls und deren katalytischer Wirkung. Denn parallel mit den Werten für Λ_∞ zeigt die katalytische Wirkung der Salzsäurelösungen durch Wasserzusatz eine starke Abnahme, welche hier ein direktes Mass ist für die Änderung der katalytischen Wirkung des Moleküls. Unter k_R sind die Geschwindigkeitskonstanten angegeben, die erzielt werden mit 0·05-norm. Salzsäure, bzw. Pikrinsäure bei der Esterifikation von Phenylessigsäure.

Bei den schwachen Säuren ist die Erscheinung dadurch kompliziert, dass durch die gleichzeitige Zunahme von $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ (hier ein wirkliches Mass für den Aktivierungskoeffizienten) die Abnahme der katalytischen Wirkung nicht so gross ist wie bei den starken Säuren.

Es ist einleuchtend, dass man unter der Annahme, dass die Wirkung des Wassers auf ein aktives Molekül einer schwachen Säure gleich gross ist wie die Wirkung auf ein Salzsäuremolekül, und unter Berücksichtigung der Leitfähigkeitsänderung, die katalytische Wirkung für jedes Alkohol-Wassergemisch voraus berechnen kann[2]).

[1]) Angenähert berechnet.

[2]) Solche Rechnungen sind mit Hilfe der additiven Formel für verschiedene schwache Katalysatoren erfolgreich von H. Goldschmidt durchgeführt worden [Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 477 (1914)]. Dass die dabei benutzte Hypothese (*H*-Ionkatalyse, Änderung des Dissociationsgrads und Hydratisierung des *H*-Ions durch Wasserzusatz) von der hier entwickelten Auffassung abweicht, gibt selbstverständlich in diesem Falle keine andern Resultate. Dagegen treten bei der Salzsäure durch Wasserzusatz Erscheinungen auf, welche in keiner Weise mit der Dissociationstheorie in Übereinstimmung zu bringen sind, aber durch die neue Hypothese auf einfachem Wege erklärt werden können.

Das wesentliche Ergebnis der Zerlegung der erhaltenen zahlenmässigen Resultate scheint mir folgendes zu sein. Als gemeinschaftliche Grundlage zeigt sich bei den sehr variierenden Erscheinungen, welche die verschiedenen Säuren liefern, ein einfacher allgemeiner Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit des Moleküls (Λ_∞) und der katalytischen Wirkung. Besonders bei der Salzsäure, welche zu der ersten Elektrolytgruppe gehört, macht sich dieser Zusammenhang bemerkbar. Ebenso wie die Änderung ihrer Wirkung im reinen Lösungsmittel von dem Wert $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ vollkommen unabhängig ist, ist sie es in Alkohol-Wassergemischen. Im ersten Fall findet keine Änderung der katalytischen Wirkung mit der Säurekonzentration statt, wohl aber eine Änderung von $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$, bei Wasserzusatz ist es umgekehrt, es ändert sich $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ nicht (bei konstanter Säurekonzentration), wohl aber die katalytische Wirksamkeit. Ihre elektrische Natur verrät die Katalyse hier aber doch durch die Änderung der Werte von Λ_∞. Dieser Zusammenhang lässt sich, wie bereits erwähnt, erklären durch die Annahme, dass das Säuremolekül sich in irgend einer Weise mit dem zugesetzten Wasser vereinigt, dass eine solche Vereinigung mit Alkohol im reinen Lösungsmittel auch stattfindet, und dass es diese Flüssigkeitsmoleküle sind, welche mit dem Substrat reagieren[1]).

Offenbar besteht zwischen diesen drei Eigenschaften: Leitfähigkeit (Λ_∞), katalytische Wirkung und „Solvatation", ein ursächlicher Zusammenhang. Die katalytische Wirkung des Moleküls wird nicht nur bedingt durch die elektrischen Eigenschaften, wofür wir ein Mass in Λ_∞ haben, sondern auch durch die „Solvatation", umgekehrt stehen auch diese beiden Grössen in Zusammenhang. Dadurch wird es recht wahrscheinlich, dass sämtliche Elektrolyteigenschaften in Lösungen an erster Stelle eng verknüpft sind mit einem Vorgang, der stattfindet zwischen Lösungsmittel und Gelöstem, eine Hypothese, die bereits in verschiedener Form vielfach ausgesprochen worden ist. Auf diese Frage gedenke ich zurückzukommen.

Auch im reinen Lösungsmittel ist der Wert von Λ_∞ nicht ohne Bedeutung für die katalytische Wirksamkeit des Moleküls, und zwar

[1]) Wir schliessen uns damit der Goldschmidtschen Hypothese in soweit an, als sie besagt, dass eine Wechselwirkung zwischen Katalysator und Lösungsmittel bzw. zugesetztem Wasser stattfindet, aber nicht, wo sie angibt, das H-Ion sei der Katalysator (oder einer der Katalysatoren).

zeigt sie sich hier, wenn man verschiedene Säuren vergleicht. Wenn es wirklich das Molekül ist, welches katalytisch wirkt, so ist nach dem gefundenen Zusammenhang zu erwarten, dass die Moleküle verschiedener Säuren verschieden wirken, wenn sie ungleiche Werte für Λ_∞ zeigen.

Die S. 27 gegebenen Berechnungen lassen die Möglichkeit solcher Differenzen zu, sind aber zu sehr mit Versuchsfehlern belastet, um dort kleine Unterschiede feststellen zu können. Anders ist es, wenn man nur Säuren vergleicht, die zur ersten Gruppe gehören, da hier die Wirkung des Moleküls gleich aus den Versuchsdaten erhalten wird $\left(\frac{k_R}{C}\right)$. Salzsäure und Sulfosalicylsäure gehören beide zur ersten Elektrolytgruppe. Goldschmidt wies nach, dass beide dem Gesetz von Kohlrausch folgen[1]), und dass sie katalytisch nahezu gleich stark sind[2]) (beides in Äthylalkohol). Bei fünf zu veresternden Säuren lieferte die Salzsäure immer 1·13mal so grosse Konstanten wie die Sulfosalicylsäure. In Übereinstimmung damit ist Λ_∞ für *HCl* 89, für Sulfosalicylsäure 83[2]).

	Salzsäure	Sulfosalicylsäure
Katalytische Wirkung (relativ)	1·13	1·00
Λ_∞	89	83

Es ist nach dieser Auffassung zu erwarten, dass im allgemeinen jeder Elektrolyt die hier untersuchten Reaktionen beschleunigen kann. Tatsächlich hat H. Goldschmidt nachgewiesen, dass die Esterifikation von Phenylessigsäure in absolutem Äthylalkohol durch *p*-Toluidinpikrat beschleunigt wird[3]), und ich fand das gleiche für *p*-Toluidinpikrat und Tripropylaminpikrat bei der katalytischen Zersetzung von Diazoessig-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 131 (1914). Es gilt dieses nur für Konzentrationen $<$ 0·01-norm. $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ ist bei 0·01-norm. erst 0·6, es trifft also das Gesetz doch für weit auseinander gehende Werte von $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ zu. Es ist hiernach sehr wohl möglich, dass die allgemeinen Gesetzmässigkeiten in Äthylalkohol für die starken Säuren erst unterhalb 0·01 zutreffen, und dass auch für die schwachen Säuren der Gültigkeitsbereich der abgeleiteten Formeln in Äthylalkohol geringer ist als in Methylalkohol. (Das Gesetz von Kohlrausch gilt für Salzsäure in Methylalkohol bis 0·1-norm., vgl. S. 17.) Die Messungen und Berechnungen sind für Äthylalkohol noch nicht so ausführlich wie für Methylalkohol. Nach dem, was bereits bekannt ist, ist kein Zweifel möglich, dass das Verhalten von Säuren in beiden Lösungsmitteln quantitativ übereinstimmt.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 7 (1909).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 221 (1896).

säureäthylester in dem gleichen Lösungsmittel[1]). Nur sind die Geschwindigkeiten, verglichen mit denen, welche die Säuren hervorrufen, sehr gering, in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass die Werte für Λ_∞ für Salze (auch in Alkohol) sehr viel kleiner sind als für Säuren. Es ist bezeichnend, dass die Salze bei Wasserzusatz zu ihren alkoholischen Lösungen, wie bereits erwähnt, nur relativ kleine Leitfähigkeitsänderungen zeigen. Der Zusammenhang Solvatation—katalytische Wirkung—elektrisches Leitvermögen (Λ_∞) zeigt sich wiederum deutlich. Um die gefundene Differenz zwischen Salzsäure und Sulfosalicylsäure streng in dem hier gegebenen Sinne deuten zu dürfen, wäre noch der Nachweis notwendig, dass dieselbe von der Verdünnung unabhängig ist. Die experimentellen Daten genügen nun nicht, um mit Sicherheit aussagen zu können, dass diese Differenz bei kleinen Konzentrationen bestehen bleibt. Nach dem, was oben für die Salzsäure in Methylalkohol gefunden ist, ist es wahrscheinlich wohl der Fall.

Bei ganz andern Untersuchungen sind aber gleichfalls zwischen gleich konzentrierten Lösungen von Elektrolyten mit einem gemeinschaftlichen Ion Differenzen in bezug auf eine Eigenschaft, welche nach der Dissociationshypothese diesem Ion zukommt, aufgefunden worden. Es sind die Extinktionsmessungen von Lösungen von organischen Salzen in Alkohol gemeint. Die grosse Empfindlichkeit der Methode erlaubt Messungen bei sehr kleinen Konzentrationen.

Löst man verschiedene Salze mit gleichem Anion (z. B.), aber verschiedenem Kation in Alkohol, so werden nach unserer Hypothese in einer solchen Lösung bei jeder (nicht zu grossen) Konzentration sämtliche Moleküle sich im gleichen Zustand befinden. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Lösungen in bezug auf das katalytische, elektrische und optische Verhalten werden, bei gleicher Konzentration, von dem elektrochemischen Verhalten des Kations beherrscht[2]).

Es gehen hieraus für das spektrochemische Verhalten folgende Konsequenzen hervor:

1. Das Beersche Gesetz wird gelten.

2. Da sowohl Anion wie Kation Einfluss auf die Absorption ausüben (da das ganze Molekül absorbiert), werden Elektrolyte, welche

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 217, 219 (1913).

[2]) Man kann sich das in sehr einfacher Weise versinnbildlichen, indem man sich vorstellt: je elektronegativer das Kation, desto mehr liegt das Elektron, welches die Polarität verursacht, auf Seiten des Anions (desto grösser die Entfernung der Pole). Nach dem obigen gehen diese Differenzen wahrscheinlich gepaart mit Differenzen in der Solvatation.

z. B. das gleiche farbige Anion und verschiedene, sogenannte optisch indifferente Kationen haben, sich in bezug auf die Lichtabsorption nicht identisch verhalten. Die Differenzen, welche zwischen gleich konzentrierten Lösungen solcher Elektrolyte bestehen, müssen nach 1. unabhängig von der Konzentration sein.

Nimmt man dagegen die Hypothese von Arrhenius an, so ist man zu folgenden Schlüssen gezwungen:

1. Genügend verdünnte (vollständig dissociierte) Lösungen von Elektrolyten, wie oben unter 2. angedeutet, müssen gleich absorbieren. Eventuelle, bei grösserer Konzentration auftretende Differenzen müssen jedenfalls mit zunehmender Verdünnung nach 0 konvergieren.

2. Das Beersche Gesetz wird im allgemeinen nicht gelten. Denn es ist doch wohl nicht wahrscheinlich, dass die Absorption des nicht dissociierten Moleküls immer identisch sein soll mit der des einen Ions, dass ein so eingreifender Vorgang, wie die elektrolytische Dissociation, wobei ein Elektron von dem einen Atom auf das andere übergeht, keinen Einfluss auf die Lichtabsorption haben würde[1]).

Diese Fragen haben bekanntlich für wässerige Lösungen bereits häufig den Gegenstand einer Diskussion geliefert. Ich hoffe, darauf bei der Besprechung dieser Lösungen zurückzukommen. Für alkoholische Lösungen geben die quantitativen Extinktionsmessungen von A. Hantzsch an den Alkali- und Erdalkalisalzen des Methyloxindons, des Acetyloxindons und des Oxindoncarbonsäureesters eine entscheidende Antwort[2]). Hier hat man Substanzen, welche nach Leitfähigkeitsmessungen bei den untersuchten Konzentrationen sehr weit von vollständiger „Dissociation" entfernt sind, und mit wechselnder Verdünnung bedeutende Änderungen des „Dissociationsgrads" erfahren sollten. Doch gehorchen sie alle dem Beerschen Gesetz genau. Aber, und dieses ist besonders wichtig, die Absorption der Lösungen von Salzen mit gleichem Anion, aber verschiedenem Kation, ist bei gleicher (Brutto-) Konzentration verschieden. Die Differenzen sind von der Konzentration unabhängig.

---

[1]) Man würde zur Erklärung der optischen Identität von Ion und Molekül die Annahme machen können, dass die Ionen im undissociierten Moleküle präformiert sind [Vgl. W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 608 (1911)]. Man ist dann aber zu der nicht sehr wahrscheinlichen Konsequenz gezwungen, dass eine bestimmte Eigenschaft des Ions im undissociierten Moleküle bereits vollständig ausgebildet ist, während andere Eigenschaften (z. B. die elektrische Leitfähigkeit) überhaupt noch nicht vorhanden sind.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 321 (1913).

Folgende, besonders illustrative Tabelle aus der erwähnten interessanten Abhandlung führt das Verhalten dieser Salze vor Augen:

Molextinktionen von Salzen des Acetyloxindons in absol. Alkohol.

$\lambda = 436$.

Konzentration:	$^1/_{100}$-norm.	$^1/_{1000}$-norm.	$^1/_{1000}$-norm.	$^1/_{2500}$-norm.	$^1/_{5000}$-norm.	Mittelwert
Schichtdicke:	1 cm	1 cm	2 cm	5 cm	10 cm	
Ca-Salz	—	214	220	226	217	219
Sr „	—	230	227	232	231	231
Ba „	—	230	238	240	236	236
Li „	259	263	255	250	258	257
Na „	325	330	328	325	322	326
K „	339	338	333	325	340	335
Rb „	329	327	329	343	341	336
Cs „	390	409	393	383	395	394
Tl-Salz	—	325	328	337	330	330

Es führen diese und andere Zahlen Hantzsch zu folgenden Schlüssen:

„Nach diesen Ergebnissen besitzt also jedes Oxindonsalz in alkoholischer Lösung eine spezifische, nur von der Natur des Kations abhängige, aber von der Verdünnung unabhängige Absorption.

Diese Unabhängigkeit der Absorption von der Konzentration, also die Gültigkeit des kolorimetrischen Verdünnungsgesetzes ist unter den obwaltenden Bedingungen besonders auffallend . . . .“

Und weiter:

„Die Alkoholyse, bzw. deren verschiedener Umfang bei den verschiedenen Salzen kann deren optische Verschiedenheit auch nicht bedingen, da die Extinktion der alkali-stabilen Acetyloxindonsalze selbst durch grossen Alkaliüberschuss nicht verändert wird. Aus dieser Unveränderlichkeit der Absorption jedes Salzes trotz Wechsel der Konzentration und der Menge der freien Base folgt aber auch, dass die Ionen nicht nur, wie bekannt in wässerigen, sondern auch in alkoholischen Lösungen von den undissociierten Salzen optisch nicht merklich verschieden sind. Man wird daher die zwar geringen, aber doch deutlich vorhandenen spezifischen Unterschiede in der Absorption der verschiedenen Metallsalze in alkoholischer Lösung wohl nicht anders als durch eine optisch und daher auch chemisch etwas verschiedene Wirkung der verschiedenen Metallionen auf das gemeinsame farbige Anion erklären können. Dieser merkwürdige Effekt sei zunächst genauer verfolgt. Er äussert

sich in den beiden untersuchten Salzreihen quantitativ fast gleich. Bezieht man nämlich innerhalb jeder Salzreihe die Molextinktionen auf die kleinsten Werte, also auf die der Calciumsalze, als Einheit, so erhält man aus den Zahlen der Tabelle 7 die folgende Serie:

Salze	*Ca*	*Sr*	*Ba*	*Li*	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*	*Tl*	*Ag*
Aus Oxindoncarbonsäureester	1	1·01	1·04	1·23	1·44	1·51	1·55	1·78	1·52	1·54
Aus Äthyloxindon	1	1·05	1·08	1·17	1·49	1·52	1·53	1·80	1·51	—

Sondert man nun die den übrigen Metallen fernerstehenden Schwermetalle Thallium und Silber ab, so kann man sagen:

Die Lichtabsorption der Oxindonsalze verändert sich zwar schwach, aber doch deutlich mit dem positiven Charakter der verschiedenen Alkali- und Erdalkalimetalle".

Weiter interessieren uns noch folgende Schlüsse:

„Die Ursache der mit der Elektroaffinität der Metallionen wachsenden Absorption dieser Salze ist wohl auch hier eine chemische", und: „In Zusammenhang hiermit ist nun die oben für alle Salzlösungen nachgewiesene Konstanz ihrer spezifischen Extinktionen trotz Veränderung der Konzentration und der Dissociation nur so zu erklären, dass jedes der optisch (und somit auch chemisch) etwas verschiedenen Metallsalze auch ein chemisch und optisch spezifisches Anion erzeugt, das mit dem zugehörigen undissociierten Salze optisch identisch ist."

Gegen diese Annahme ist nun ein Einwand zu erheben, welcher von Hantzsch selbst an anderer Stelle, aber in einem ganz ähnlichen Fall[1]) ausgesprochen worden ist: die Annahme ist bei Gültigkeit des Beerschen Gesetzes unvereinbar mit der Voraussetzung, dass der Dissociationsgrad mit wechselndem Volumen variiert.

Denn nach Hantzsch soll jedes Metallion durch eine als Nebenvalenz darzustellende Restaffinität (welche in Stärke mit der Elektroaffinität variiert) eine etwas verschiedene Struktur des Anions (bei gleicher chemischer Zusammensetzung) hervorrufen. Da nun aber der Vorgang der elektrolytischen Dissociation eine Zunahme der räumlichen Entfernung der Ionen bedeutet, muss auch die Grösse dieser zwischen beiden Ionen wirkenden Kraft in dem undissociierten Moleküle eine ganz andere sein, wie zwischen den freien Ionen. Es dürfte also das dissocierte Molekül nicht optisch identisch sein mit dem nichtdisso-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 90 (1910).

ciierten; es dürfte das Beersche Gesetz nicht gelten. Die Unterschiede zwischen den Salzen müssten mit abnehmender Konzentration allmählich verschwinden.

Benutzt man aber unsere Hypothese, so sind die Erscheinungen selbstverständlich, das Beersche Gesetz gilt, da sämtliche Moleküle eines Salzes sich bei jeder Konzentration im gleichen Zustand befinden, und die Abweichungen zwischen den Salzen rühren von den Unterschieden zwischen den Molekülen der verschiedenen Salze her. Genau wie nach der Hypothese zu erwarten, bleiben die Unterschiede zwischen den Werten der Molextinktionen für die verschiedenen Salze bei Wechsel der Konzentration konstant[1]). Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass die Erklärung von Hantzsch für diese Differenzen von der hier entwickelten Auffassung nicht berührt wird. Im Gegenteil, sie scheint mir sehr gut in Übereinstimmung damit und liefert eine wohl sehr brauchbare Art, die Tatsache, dass die beiden Ionen gegenseitig nicht frei sind, anschaulich zu machen.

Zusammenfassung.

Die Hypothese von Arrhenius lässt sich auf Lösungen von Elektrolyten in Methylalkohol und Äthylalkohol nicht anwenden.

Es gibt in diesen Lösungsmitteln zwei scharf getrennte Gruppen von Elektrolyten. Die erste umfasst die starken Elektrolyte (Salzsäure, die Salze). Alle untersuchten Eigenschaften dieser Lösungen sind der Bruttokonzentration proportional (katalytische Wirkung, „Zurückdrängung", Lichtabsorption, Änderung der Leitfähigkeit durch Wasser) oder einer einfachen Funktion der Konzentration (Gesetz von Kohlrausch, Leitfähigkeit). Die Siedepunktserhöhung bildet vielleicht eine Ausnahme[2]). Der Quotient $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ hat also für die Berechnung der typischen Elektrolyteigenschaften nicht die geringste Bedeutung.

Die zweite Gruppe, welche wohl die meisten organischen Säuren (wahrscheinlich auch Basen) umfasst, unterscheidet sich dadurch, dass eine solche Proportionalität nicht auftritt. Ihre Lösungen zeigen mit abnehmender Konzentration steigende Wirksamkeit (pro Mol., bzw. Äquiv.

[1]) Es ist mir nur ein Fall bekannt, worin ein Elektrolyt der zweiten Gruppe in Alkohol auf die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes geprüft worden ist, die Pikrinsäure, welche von Bortino loc. cit. gemessen wurde. Das Gesetz gilt, entsprechend dem oben gegebenen Satze, nicht. Angaben über Nitrophenol und Dinitrophenol findet man gleichfalls in dieser Arbeit.

[2]) Ich hoffe, bei der Besprechung der wässerigen Lösungen näher auf diese Frage einzugehen.

gelöste Substanz berechnet). Diese Änderung wird, soweit sie die Leitfähigkeit betrifft, beherrscht durch das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz, die Änderung der katalytischen Wirksamkeit gehorcht der Formel:

$$k_R = \left\{ \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} \cdot k_A + \left(1 - \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}\right) k_N \right\} \frac{1}{v}.$$

Hier kommt also dem Wert von $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ eine wesentliche Bedeutung zu.

Diese Erscheinungen sind zu erklären durch die Hypothese, dass die charakteristischen Eigenschaften dieser Elektrolytlösungen nicht herrühren von den freien Ionen, deren relative Konzentration sich mit der Konzentration ändert, sondern von einer besondern Eigenschaft der Moleküle der gelösten Substanz: diese sind elektrisch polar und dadurch aktiv (im Gegensatz zu den Molekülen von Nichtelektrolyten[1]).

Bei der ersten Gruppe befinden sich sämtliche Moleküle, unabhängig von der Konzentration, vorausgesetzt, dass diese nicht zu gross ist, in diesem Zustand. Die Änderungen die bei grössern Konzentrationen auftreten werden, können nicht durch eine Änderung des „Dissociationsgrades" eine Erklärung finden.

Bei der zweiten Gruppe besteht ein von der Konzentration abhängiges Gleichgewicht zwischen zwei Arten von Molekülen: aktive und nicht (wenig) aktive. Die relative Konzentration der beiden Arten wird, in den bis jetzt untersuchten Fällen, durch den Wert von $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ wenigstens angenähert angegeben. Die aktiven Moleküle sind in bezug auf Elektrolyteigenschaften (Leitfähigkeit, katalytische Wirkung) praktisch identisch mit den Molekülen der Elektrolyte der ersten Gruppe. (Hierdurch wird die Annahme: dass die Moleküle der zweiten Gruppe wohl einer Spaltung in Ionen unterliegen, unwahrscheinlich.) Die „Dissociationskonstante" gibt das Gleichgewicht zwischen aktiven und nicht (wenig) aktiven Molekülen. Sie ist sehr stark abhängig vom Lösungsmittel.

Die Änderung der molekularen Leitfähigkeit mit der Konzentration ist bei Elektrolyten der ersten Gruppe (deren Aktivitätskoeffizient, unabhängig von der Verdünnung, 1 ist) die Folge einer gegenseitigen Beeinflussung der Moleküle, welche intra- oder intermolekular sein kann. Dementsprechend ist die Differenz zwischen Λ_∞ und der mole-

[1]) Es soll damit nicht gesagt sein, dass die Bindung zwischen Atomen von Nichtelektrolyten nicht gleicher Natur sein kann. Man könnte annehmen, dass die grössere Anzahl der Bindungen (Vierwertigkeit des Kohlenstoffs!) das Molekül nach aussen wieder elektrisch neutral macht.

kularen Leitfähigkeit bei irgend einer Konzentration proportional der mittlern Entfernung der Moleküle (Gesetz von Kohlrausch). Λ_∞ wird erreicht, wenn die Konzentration so klein ist, dass sich der „störende" Einfluss nicht mehr geltend macht. Dieser Wert ist ein Mass für die elektrische und damit für die katalytische Aktivität des Moleküls. Er wird beherrscht durch den elektrochemischen Charakter der Ionen.

Bei den Elektrolyten der zweiten Gruppe erfolgt die Leitfähigkeitsänderung durch den Übergang von nicht aktiven in aktive Moleküle. Die Konzentration an aktiven Molekülen ist hier in den bis jetzt untersuchten Fällen so klein, dass die gegenseitige Beeinflussung sich nicht geltend macht. Hier wird der Wert Λ_∞ also erst erreicht, wenn das Volumen so gross ist, dass sämtliche Moleküle sich im aktiven Zustande befinden. Für das aktive Moleküle gilt hier das gleiche wie oben.

Man würde die Eigenschaften der ersten Gruppe eventuell auch erklären können durch die Annahme, dass eine Dissociation in Ionen stattfindet, und dass der Dissociationsgrad, unabhängig von der Konzentration, 1 ist. Dass diese Annahme unrichtig ist, zeigen:

1. die nahezu normalen M. G. von einigen typisch starken Elektrolyten. Zwar zeigen andere grössere Abweichungen, aber nie solche, dass ein Dissociationsgrad 1 daraus wahrscheinlich gemacht werden könnte,

2. besonders: die zwischen gleichkonzentrierten, stark verdünnten Lösungen von Elektrolyten mit einem gemeinschaftlichen Ion auftretenden Differenzen, welche sich auf einer Eigenschaft dieses Ions beziehen und welche quantitativ unabhängig von der Konzentration sind.

Die Aktivität der Moleküle kann man in Übereinstimmung mit dem Obigen erklären, indem man einem Elektron (bei binären Elektrolyten) eine besondere Lage innerhalb des Atomverbandes zuschreibt, wodurch das Molekül zwei Pole hat. Eine Spaltung in unabhängige Ionen im Sinne der Dissociationshypothese findet nicht statt. Es ist wahrscheinlich, dass die Kräfte zwischen diesen Polen in engem Zusammenhang mit der Affinität stehen. Jedenfalls sind sie massgebend für die Eigenschaften des Elektrolyten. Die Differenzen, welche oben unter 2 angegeben sind, sind Äusserungen des verschiedenen elektrochemischen Charakters (der Elektroaffinität) der Ionen. Es sind also sehr wohl Stärkeunterschiede zwischen Elektrolyten der ersten Gruppe in dieser Weise erklärlich. Es wurden Beispiele des angedeuteten Zusammenhanges angegeben.

Es scheint aber noch eine andere Eigenschaft für die (elektrische, katalytische) Aktivität der Moleküle massgebend zu sein. Zwischen den gelösten Molekülen und dem Lösungsmittel findet ein Vorgang statt, der einstweilen als Solvatation bezeichnet werden kann. Die Solva-

tation hängt ursächlich mit der Aktivität des Moleküls zusammen. Ein grosser Wert von Λ_∞ scheint zusammenzugehen mit starker katalytischer Wirkung und starker Solvatation und umgekehrt. Dieses gilt wahrscheinlich für die (aktiven) Moleküle der beiden Gruppen.

Gemäss dieser Anschauung können auch andere Elektrolyte wie die Säuren die untersuchten Reaktionen beschleunigen, namentlich Salze. *H*-Ion-Katalysen gibt es hier nicht, wohl: Säurekatalysen, denn die Moleküle der Säuren sind die wesentlichen Katalysatoren.

Auf die nicht-aktiven Moleküle der Elektrolyte der zweiten Gruppe wirkt das Lösungsmittel noch in einer andern Weise ein, der Übergang nicht-aktives → aktives Molekül scheint ein Vorgang zu sein, welcher unter Teilnahme des Lösungsmittels verläuft. Bedenkt man, dass die entstehenden aktiven Moleküle solvatiert sind, so ist dieses recht wahrscheinlich. Die Reaktion wäre also folgendermassen zu schreiben: nicht-aktives Molekül + Solvens → solvatiertes aktives Molekül.

Eine ähnliche Annahme, in etwas anderem Sinne, ist wiederholt als wahrscheinlich dargestellt worden. Es sei betont, dass dieser Vorgang nach der hier entwickelten Hypothese nur bei Elektrolyten der zweiten Gruppe vorkommen soll.

Auf die Bedeutung eines Vorganges zwischen Lösungsmittel und Gelöstem für das Zustandekommen der typischen Elektrolyteigenschaften haben besonders die auf der ersten Seite dieser Untersuchung genannten Forscher immer wieder hingewiesen. Die Verfolgung dieses Problems ist sicher von grösster Bedeutung für die Theorie der Lösungen.

Der Ausdruck Ion kann hier, wie vor der Aufstellung der Dissociationshypothese, benutzt werden. Nur ist zu bedenken, dass (zunächst in alkoholischer Lösung) ein *K*-Ion z. B. nicht als etwas für sich Bestehendes zu betrachten ist. Denn ein Ion ist hier ein Atom, wie es sich in einer bestimmten Verbindung (welche ein Elektrolyt ist) befindet, es wird von der Bindungsart beeinflusst. *K*-Ion in *KCl* ist etwas anderes, wie *K*-Ion in KNO_3[1]).

Ebenso wie die Untersuchung von katalytischen Erscheinungen in alkoholischer Lösung, führt die Betrachtung der Eigenschaften der Elektrolytlösungen in Alkohol im allgemeinen, zu einer Auffassung, welche, wie gezeigt, von der herrschenden Anschauung, die aus dem Verhalten der wässerigen Lösungen abgeleitet wurde, bedeutend abweicht. Die für die katalytischen Phänomene entwickelte Hypothese (der katalytischen Wirkung der „undissociierten" Moleküle) hat sich auch für

[1]) Die Gültigkeit des Additivitätsgesetzes von Kohlrausch ist hiermit nicht in Widerspruch.

wässerige Lösungen als gültig erwiesen. Letztere sind zur Zeit in bezug auf die Kinetik nicht in jeder Hinsicht gleich gut erforscht wie die alkoholischen Lösungen. Auch fehlt hier ein Effekt wie der, welcher in Alkohol auftritt bei Zusetzen von Wasser. Dem gegenüber steht, dass in wässeriger Lösung eine grössere Mannigfaltigkeit von Erscheinungen, und mit noch grösserer Genauigkeit, untersucht worden ist.

Ich hoffe, an dem vorliegenden Material bei der Fortsetzung dieser Untersuchung zu zeigen, dass die entwickelte Hypothese für die wässerigen Lösungen uneingeschränkt Gültigkeit besitzt.

Die mitgeteilten Versuche wurden, soweit sie von mir herrühren, im Institut f. physik. Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe ausgeführt, wo auch die theoretische Ausarbeitung zum Teil erfolgte.

Groningen, Anorg. Chem. Lab. der Universiteit.

Nachtrag.

Auch das Natriumäthylat in Äthylalkohol liefert ein ausgezeichnetes Beispiel eines Elektrolyten der ersten Gruppe. Die Werte von $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ sind von J. H. Shroder und Acree[1]) gegeben. Um zu sehen, ob das Gesetz von Kohlrausch gültig ist, bildet man dieses um in:

$$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = 1 - b\sqrt[3]{c},$$

worin $b = \frac{a}{\Lambda_\infty}$. Die graphische Darstellung von $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ gegen $\sqrt[3]{c}$ liefert: Fig. 4, S. 43.

Da es ausserordentlich unwahrscheinlich ist, dass die Punkte:

$$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = 0{\cdot}704, \quad \sqrt[3]{c} = 0{\cdot}245 \quad \text{und:} \quad \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = 1, \quad \sqrt[3]{c} = 0,$$

durch eine ungerade Linie verbunden sein sollten, darf man wohl für sehr wahrscheinlich halten, dass für $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} > 0{\cdot}65$ das Gesetz gelten wird.

Ganz in Übereinstimmung damit ist nun das katalytische Verhalten

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **106**, 2582 (1914). Vgl. Amer. Chem. Journ. **48**, 352 (1912).

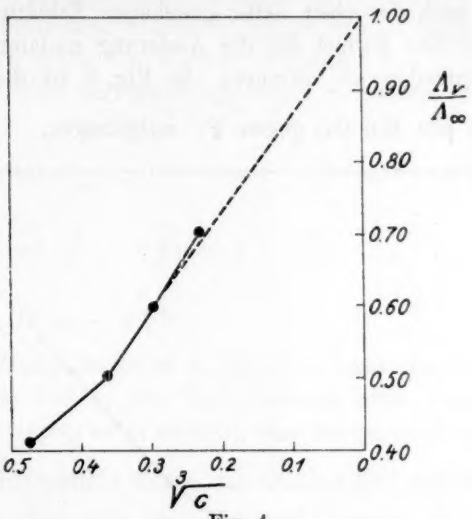


Fig. 4.

von Natriumäthylat bei der Menthoninversion. Die katalytische Wirkung pro Mol, k, beträgt nach C. Tubandt[1]):

c	k	$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$
0·01	39	0·71
0·02	39	0·64
0·04	39	0·53

k ist also unabhängig von c und $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$[2]).

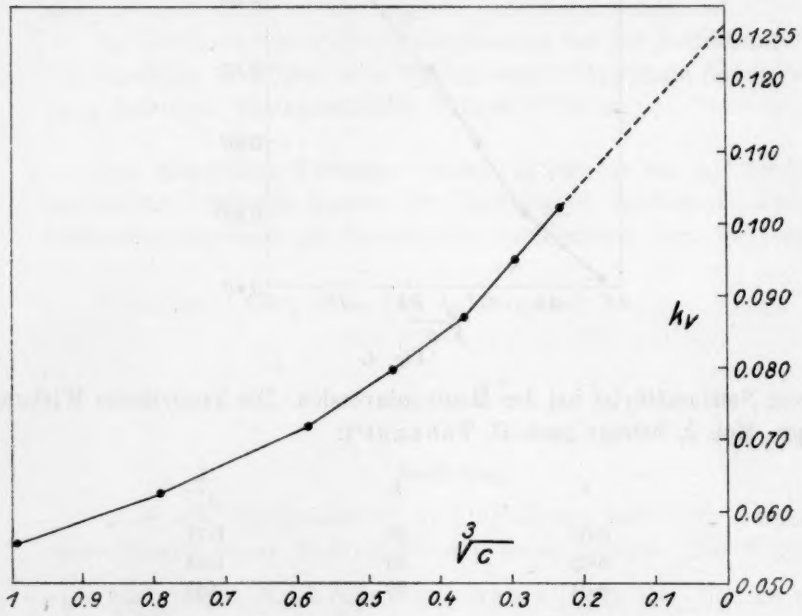
Ein anderes Verhalten zeigt das Natriumäthylat dort, wo es teilnimmt an einer bimolekularen Reaktion (z. B. $CH_3J + C_2H_5ONa$). Eine grosse Anzahl solcher Vorgänge ist von S. F. Acree und Mitarbeitern untersucht worden, wobei sie zeigten, dass die Wirksamkeit von Alkali-Alkylverbindungen u. a. sich durch die additive Formel wiedergeben lässt. Dabei werden verschiedene Werte für k_A und k_N erhalten. Scheinbar würde dieses zuungunsten der verteidigten Anschauung sprechen. Man kann leicht nachweisen, dass dieses nicht der Fall ist.

Dass die Wirksamkeit der Moleküle von der Konzentration abhängt, ist an und für sich kein Beweis dafür, dass sich nicht sämtlich Moleküle im gleichen Zustande befinden. Auch die elektrische Wirksamkeit ändert sich, und zwar nach dem Gesetz von Kohlrausch.

[1]) Lieb. Ann. **339**, 41 (1905); **354**, 259 (1907); **377**, 284 (1910).

[2]) Salzsäure und Sulfosalicylsäure benehmen sich hier abweichend.

Es liegt nahe, nach der oben dafür gegebenen Erklärung, die Gültigkeit einer ähnlichen Formel für die Änderung anderer Eigenschaften mit der Konzentration zu vermuten. In Fig. 5 ist die Wirkung des Natriumäthylats pro Mol (k_v) gegen $\sqrt[3]{c}$ aufgetragen.



Werte nach den Angaben von Shroder und Acree.

Fig. 5.

Die drei Bestimmungen bei kleinster Konzentration liegen auf einer Geraden, welche bei Extrapolation bei $c = 0$ nahezu durch den Punkt geht, welcher durch Shroder und Acree für $c = 0$ angegeben wird. ($k_A = 0{\cdot}1255$, in der zitierten Arbeit mit k_i angegeben.) Aller Wahrscheinlichkeit nach gilt also für alle Bestimmungen bei kleinerer Konzentration die Kubikwurzelformel[1]).

Es kann diese gleichzeitige Verwendbarkeit der additiven Formel und der letztgenannten, Zweifel über die Bedeutung der erstern aufkommen lassen. Deshalb werde gezeigt, dass die gleichzeitige Gültigkeit der beiden Formeln in diesem und in ähnlichen Fällen eine Notwendigkeit ist.

[1]) Im zweiten Teil dieser Untersuchung wird die Verwendbarkeit dieser Formel für verschiedene andere Reaktionen in wässeriger Lösung in einem grössern Konzentrationsintervall gezeigt.

Es soll also nachgewiesen werden, dass, wenn für die Leitfähigkeit und für die chemische, nichtkatalytische bzw. katalytische Wirksamkeit eines Elektrolyten die Kubikwurzelformel von Kohlrausch gilt, die kinetischen Daten sich gleichfalls durch die additive Formel darstellen lassen müssen.

$$\Lambda_v = \Lambda_\infty - a\sqrt[3]{c} \quad \text{oder:} \quad \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = 1 - b\sqrt[3]{c},$$

worin: $$b = \frac{a}{\Lambda_\infty} \qquad b\sqrt[3]{c} = 1 - \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}.$$

$$k_v = k_A - p\sqrt[3]{c}.$$

In dieser Gleichung bedeutet k_v die gemessene molekulare Geschwindigkeitskonstante und k_A den Wert, welchen diese Konstante annimmt, wenn die Verdünnung so gross wird, dass die gegenseitige Beeinflussung der Moleküle $\left(\text{dargestellt durch das Glied } p\sqrt[3]{c}\right)$ verschwindet.

Führt man jetzt eine neue Konstante k_N ein, so kann man:

$$p = b(k_A - k_N)$$

setzen, wenn man k_N so wählt, dass diese Gleichung, worin sämtliche Buchstaben Konstanten andeuten, zutrifft. Dann ist:

$$k_v = k_A - \left(b\sqrt[3]{c}\,k_A - b\sqrt[3]{c}\,k_N\right)$$
$$= k_A\left(1 - b\sqrt[3]{c}\right) + k_N b\sqrt[3]{c}.$$

Also: $$k_v = k_A\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} + k_N\left(1 - \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}\right).$$

Die gemessene molekulare Geschwindigkeitskonstante ist jetzt wieder dargestellt als die Summe einer Wirkung von Alkylatmolekülen und Alkylationen. Dass aber den Werten k_A und k_N keine reelle Bedeutung zukommt, ist einleuchtend, k_N ist derjenige Wert, den man wählen muss, um, wenn die Kubikwurzelformel gilt, doch die additive Formel verwenden zu können. Aus den entwickelten theoretischen Gründen geht hervor, dass die erste Formel vorzuziehen ist. Die mit der additiven Formel berechneten Geschwindigkeitskonstanten haben also aller Wahrscheinlichkeit nach mit einer Wirkung von Ionen und Molekülen nichts zu tun[1]).

[1]) Die Werte für k_A nach beiden Formeln sind identisch, wodurch in Fig. 5 als Wert für k_v bei $c = 0$ das von Shroder und Acree berechnete k_A (k_i) eingetragen werden kann.

Ganz anders ist es bei den Elektrolyten der zweiten Gruppe, wo alle Erscheinungen die wirkliche Existenz zweier Molekülarten in den Lösungen zeigen. Hier bedeutet das aus der additiven Formel berechnete k_N die Wirkung des nichtaktiven Moleküls. Es kann dementsprechend auf unabhängigem Wege (durch Salzversuche) bestimmt werden. Das Gesetz von Kohlrausch lässt sich hier weder für die kinetischen, noch für die Leitfähigkeitsdaten verwenden.

Bei der Benutzung der additiven Formel ist es also geraten, grosse Vorsicht gelten zu lassen, ihre Anwendung auf Elektrolyte der ersten Gruppe hat keinen Sinn.

Der Verteilungssatz.

Von

G. v. Georgievics.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 1. 2. 15.)

In einer frühern Abhandlung[1]) sind eine Reihe von Argumenten angeführt worden, welche dafür sprechen, dass der Verteilung eines Stoffes zwischen Wasser und einem Kohlenwasserstoff derselbe Vorgang zugrunde liegt, welcher bei der Aufnahme von in Wasser gelösten Stoffen durch starre Körper stattfindet, dass es sich also in beiden Fällen um Sorptionserscheinungen handelt.

Inzwischen ist L. Gurwitsch[2]) zu demselben Schluss gelangt. Er fand nämlich, dass die Verteilung von Valeriansäure zwischen Benzin und Schwefelsäure, in üblicher Weise interpretiert, zu einem unmöglichen Molekulargewicht für die in Benzin gelöste Valeriansäure führen würde, dass aber andererseits ihre Verteilung zwischen den genannten Flüssigkeiten durch dieselbe Formel darstellbar ist, wie ihre Sorption durch Floridin.

Die Vermutung, dass Sorption und die anormale Verteilung von Stoffen zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten wesensgleiche Vorgänge sind, stützt sich aber bisher nur auf Voraussetzungen, deren Berechtigung erst erwiesen werden muss. Man muss nämlich folgendes annehmen: 1. dass die bisherige Auslegung des Verteilungssatzes nicht richtig ist, 2. dass die bei der anormalen Verteilung von Stoffen zwischen Wasser und einem Kohlenwasserstoff konstatierbaren Gesetzmässigkeiten sich in keiner Weise prinzipiell von jenen unterscheiden, welche bei Sorptionen ermittelt worden sind.

Über die erste dieser Voraussetzungen kann nun folgendes gesagt werden: Die Gründe, welche zu der obigen Vermutung geführt hatten, waren namentlich die folgenden: 1. Die Annahme, dass bei der Verteilung eines Elektrolyten zwischen Wasser und einer zweiten Flüssigkeit nur der nicht dissociierte Teil der Elektrolyten in Rechnung gebracht

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 353 (1913).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 323 (1914).

werden soll, erscheint sehr zweifelhaft. 2. Die durch Gefrierpunktsbestimmungen gefundenen kryoskopischen Anomalien entsprechen in manchen Fällen nicht den bei der Verteilung der betreffenden Stoffe zwischen Wasser und Benzol gefundenen x-Werten.

Was den ersten Punkt betrifft, so kann zur Stütze desselben ein neuer Fall, die Verteilung von Piperidin zwischen Wasser und Benzol angeführt werden. Diese verläuft nämlich, wie im experimentellen Teil gezeigt werden wird, gemäss dem Henryschen Gesetz, entsprechend der Tatsache, dass Piperidin in den beiden oben genannten Flüssigkeiten die gleiche Molekulargrösse besitzt. Dieses Resultat, welches ja mit der Theorie im Einklang stehen würde, erhält man aber nur dann, wenn man die Gesamtmenge des in Wasser gelösten Piperidins in Rechnung setzt. Berücksichtigt man hierbei seine doch nicht unbedeutende elektrolytische Dissociation, dann würde sich ein unmögliches Resultat ergeben: Piperidin müsste in Wasser mehr associiert sein als in Benzol! Wenn weiter nun der undissociierte Teil eines in wässeriger Lösung sich befindlichen Elektrolyten für seine Verteilung zwischen Wasser und einem Kohlenwasserstoff massgebend wäre, dann könnte man, wie es auch tatsächlich geschehen ist, aus den Ergebnissen solcher Verteilungsversuche seine Ionenspaltung im Wasser berechnen. N. Dhar und A. K. Data[1]) haben nun erst kürzlich konstatiert, dass diese Methode zu Zahlen führt, welche mit den aus den Leitfähigkeiten berechneten absolut nicht übereinstimmen. — Es ist übrigens schon früher von A. Noyes[2]) die Zulässigkeit dieser Art, die Resultate von Verteilungsversuchen zu berechnen, in Zweifel gezogen worden, und man wird sich im Hinblick auf das oben Gesagte und die schon früher[3]) mitgeteilten Gründe nicht mehr der Überzeugung verschliessen können, dass diese Zweifel berechtigt waren.

Jene Fälle von Verteilungen, bei welchen diese Art der Berechnung der Resultate nötig ist, um die Übereinstimmung zwischen dem Experiment und der Theorie zu erreichen, können daher nicht länger als Stützen dieser Theorie angesehen werden, sie sprechen vielmehr gegen dieselbe.

Der zweite Weg, welcher zur Prüfung dieser Theorie dienen kann, ist auch schon früher[3]) betreten worden. Es hatte sich gezeigt, dass die von der Theorie geforderte Übereinstimmung zwischen den $K.A$- und den x-Werten bei Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure nicht

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 583 (1913).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 635 (1905).
[3]) Georgievics, loc. cit.

vorhanden ist. In Ergänzung der früher gemachten Angaben (loc. cit.) sei noch angeführt, dass die Nernstschen Versuche, welche die x-Werte der Tabelle 6 (loc. cit. S. 1860) ergeben hatten, bei 0° ausgeführt worden sind, und dass die Wiederholung der Molekulargewichtsbestimmung von Ameisensäure mit einem nochmals gereinigten Präparat[1]) ein im wesentlichen gleiches Resultat ergeben hat.

Tabelle 1.

Molekulargewichtsbestimmung von Ameisensäure in Benzol.

Nr.	Gramm Ameisensäure in 100 g Benzol	Δ	Molekulargewicht	$K.A$
1.	0·1139	0·056°	101·8	2·21
2.	3·6197	1·509	119	2·58

Ameisensäure ist demnach (Versuch Nr. 1) auch in sehr verdünnten benzolischen Lösungen stark associiert, etwa bimolekular. Die Verteilungsversuche sollten also ein x ergeben, das etwa gleich zwei ist; man erhält aber tatsächlich ein $x = 1$! Dieser Unterschied ist zu gross, um durch irgendwelche Versuchsfehler erklärt werden zu können. Es sind wohl auch die Voraussetzungen, auf die sich der Verteilungssatz stützt, genügend genau erfüllt; denn die Association von Ameisensäure in Wasser, die man zur Erklärung anführen könnte, ist bei den hier vorkommenden Konzentrationen eine minimale[2]), und auch der Temperaturunterschied von 14°, welcher zwischen den Bestimmungen des $K.A$-Werts einerseits und des x-Werts anderseits vorhanden war, kann nicht als Ursache dieser grossen Differenz angesehen werden, da diese x-Werte gegen so geringe Temperaturdifferenzen recht unempfindlich sind[3]). Es könnte schliesslich die so geringe relative Löslichkeit von Ameisensäure in Benzol als Ursache des von der Theorie so erheblich abweichenden x-Werts angesehen werden. Aber auch dieser Einwand verliert seine Bedeutung im Hinblick auf die Verteilung von Essigsäure zwischen Wasser und Benzol, welche trotz der ebenfalls geringen relativen Löslichkeit von Essigsäure in Benzol ein Resultat ($x = 1·73$) ergibt, welches als Stütze der Theorie angesehen worden ist. — Dass bei der Verteilung von Ameisensäure und Essigsäure zwischen Wasser und

[1]) Das früher benutzte Präparat wurde durch längeres Stehenlassen über entwässerten Salzen (Kupfervitriol und Natriumsulfat) und Destillieren nochmals gereinigt.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 360 (1913) Fussnote.

[3]) Man vergleiche die in der ersten Abhandlung über den Verteilungssatz enthaltenen Tabellen für Essigsäure (Nr. VI und VII), bei welchen noch grössere Temperaturdifferenzen (0 und 25°) vorhanden waren.

Benzol die Ameisensäure trotz stärkerer Association in Benzol das kleinere x besitzt, steht auch im Einklang mit einer andern Erscheinung. Es hat sich nämlich bei einer grössern Anzahl von Verteilungsversuchen gezeigt, dass innerhalb einer und derselben Gruppe von Stoffen die relative Löslichkeit des verteilten Stoffs in Wasser um so grösser ist, je kleiner sein x gefunden wird. Zufolge dieser Regel, deren allgemeine Gültigkeit aber noch nicht fest steht, muss das x für Ameisensäure kleiner als jenes für Essigsäure sein, denn die relative Löslichkeit dieser Säuren in Wasser ist bei Ameisensäure am grössten, bei Buttersäure am kleinsten.

Das Verhalten der Ameisensäure bei ihrer Verteilung zwischen Wasser und Benzol steht daher in starkem Widerspruch mit der bisher üblichen Auffassung dieses Vorgangs, während die Sorptionstheorie, wie später gezeigt werden wird, die Ergebnisse der Verteilungsversuche bei dieser Säuregruppe im wesentlichen voraussagen konnte.

Eine andere Unstimmigkeit zwischen den x-Werten und den entsprechenden $K.A$, welche schon früher (loc. cit.) bei den obigen drei Säuren konstatiert worden ist, muss ebenfalls noch einmal besprochen werden, weil sich dieselbe auch bei andern Säuren gezeigt hat. Wenn nämlich die Theorie des Verteilungssatzes richtig wäre, dann müsste die Vergrösserung der Association eines Stoffs in Benzol bei seiner Verteilung zwischen Benzol und Wasser erkennbar sein. Denn ebenso wie die $K.A$-Werte mit der Konzentration steigen, müssten auch die aus je zwei aufeinander folgenden Verteilungsversuchen gerechneten x-Werte mit steigender Konzentration allmählich grösser werden. Aus den später folgenden Tabellen ist aber ersichtlich, dass dies in den untersuchten Fällen nur bei Trichloressigsäure zutrifft. Bei Monochloressigsäure, Benzoesäure und Salicylsäure zeigen die x-Werte einen unregelmässigen Gang, ein Schwanken um einen Mittelwert, ebenso wie bei den schon früher (loc. cit.) besprochenen einbasischen Fettsäuren, und nur bei den letzten Versuchen werden die x grösser. Bei Dichloressigsäure findet gar ein Fallen der x mit steigender Konzentration statt, ein Resultat, das der Theorie direkt zuwider läuft!

Theorie und Experiment führen demnach zu so verschiedenen Ergebnissen, dass eine andere Erklärung für die Ursache der anormalen Verteilungen zwischen zwei Flüssigkeiten gesucht werden muss. Zu einer solchen führt in ungezwungener Weise jene Annahme, die schon in der ersten Abhandlung über diesen Gegenstand diskutiert worden ist, und die man übrigens schon damals gemacht hatte, als man anfing, Verteilungen von Stoffen zwischen Wasser und einem starren Körper

vom Standpunkt des Verteilungssatzes aus zu studieren. Man nahm damals an, dass zwischen diesem Vorgang und der Verteilung von Stoffen zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten kein wesentlicher Unterschied bestehe, und man glaubte, dass es möglich sein müsse, auf diesem Wege zur Bestimmung von Molekulargewichten in festen Lösungen zu gelangen.

Als dann aber das Experiment zu x-Werten führte, welche zeigten, dass die vermuteten Beziehungen dieser Zahlen zu den Molekulargewichten der betreffenden Stoffe in den beiden Phasen nicht vorhanden sein können, war man genötigt, Verteilungen zwischen zwei Flüssigkeiten einerseits und zwischen einer Flüssigkeit und einem starren Körper andererseits als verschiedene Vorgänge anzusehen. Diese Scheidung vollzog sich rasch, ohne dass ein Widerspruch erhoben worden wäre, obwohl die Tatsachen, welche sie herbeigeführt hatten, nicht zahlreich waren. Zufolge der obigen Ausführungen sind nun auch bei der Verteilung von Stoffen zwischen zwei Flüssigkeiten die von der Theorie geforderten Beziehungen zwischen x-Werten und Molekulargrösse nicht vorhanden. Der Grund, welcher zu einer Scheidung der zwei Vorgänge geführt hatte, fällt demnach weg, und es bedeutet nur eine Rückkehr auf einen frühern Standpunkt, wenn wir jetzt die Aufnahme von in Wasser gelösten Stoffen durch Fasern und ähnliche Körper und die Verteilung von Stoffen zwischen zwei Flüssigkeiten als wesensgleiche Vorgänge betrachten. Der Vergleich dieser Vorgänge[1]) hatte auch schon eine weitgehende Übereinstimmung gezeigt, und es erübrigt sich nunmehr, zu prüfen, ob auch bei den anormalen Verteilungen zwischen Wasser und einer zweiten, chemisch möglichst indifferenten Flüssigkeit, wie Benzol, jene Beziehung zwischen den x-Werten und den chemischen Affinitäten existiert, welche bei der Aufnahme von Säuren durch Wolle[2]) als Ursache der Adsorption erkannt worden ist. Alle jene Stoffe, die sich zwischen Wasser und Benzol in anormaler Weise ($x > 1$) verteilen, müssten demnach chemische Affinitäten zu Wasser besitzen, und es müsste auch die Grösse dieser Affinitäten mit den entsprechenden x-Werten parallel laufen.

Zur Erkennung solcher Affinitäten besitzen wir verschiedene Mittel, unter welchen die Bestimmung der innern Reibung zu besonderer Bedeutung gelangt ist.

Dass die innere Reibung, die einen Stoff in einer Lösung zeigt, „eine ganz erheblich konstitutive Eigenschaft" ist, hatte schon vor län-

[1]) Georgievics, loc. cit.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 269 (1913).

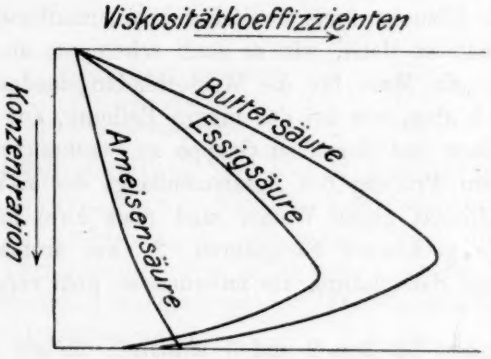
gerer Zeit Bredig[1]) bei organischen Kationen gefunden. Auch bei Anionen entspricht nicht etwa immer der Verbindung von höherem Molekulargewicht auch eine grössere innere Reibung; es ist z. B. die innere Reibung von Natriumbenzoat (in wässeriger Lösung) grösser als jene von Natriumsalicylat, und es zeigen auch die wässerigen Lösungen der Natriumsalze isomerer Anionen eine verschieden grosse innere Reibung[2]).

Direkte Parallelität zwischen innerer Reibung und den chemischen Affinitäten zum Lösungsmittel zeigen die Chloride der Alkalien und alkalischen Erden in wässeriger Lösung[3]). — Wenn man sich schliesslich noch die zwischen innerer Reibung und Dampfdruck von Flüssigkeitsgemischen bestehenden Beziehungen[4]) vergegenwärtigt, dann wird man nicht mehr zweifeln können, dass zwischen der innern Reibung von Lösungen und den chemischen Affinitäten der gelösten Stoffe zum Lösungsmittel eine innige Beziehung bestehen müsse. Die innere Reibung ist aber jedenfalls eine komplizierte Eigenschaft, und man wird daher die Gesetzmässigkeit, zufolge welcher eine grössere chemische Affinität des gelösten Stoffs zum Lösungsmittel einer grössern innern Reibung dieser Lösung entspricht, nur bei dem Vergleich von Stoffen, die zu einer und derselben Gruppe gehören, erwarten dürfen, und auch in diesem Falle wird man auf vereinzelte Ausnahmen gefasst sein müssen.

Speziell in der Gruppe: Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure ist mittels der Viskositätsdiagramme wohl mit Sicherheit nachgewiesen worden, dass Ameisensäure die geringste, Buttersäure die grösste chemische Affinität gegen Wasser besitzt. Solche Diagramme weisen nämlich bei binären Gemischen im Falle des Vorhandenseins einer chemischen Affinität der Komponenten zueinander ein Maximum auf, das um so stärker und schärfer ausgebildet ist, je grösser die genannte Affinität ist, welche dasselbe bedingt. Es sei hier nur auf die Arbeiten von H. Jones, Dunstan und namentlich auf jene von N. Kurnakow und S. Zemćužny[5]) hingewiesen, welchen es gelungen ist, jenen Diagrammtypus aufzufinden, welcher einer bestimmten chemischen Verbindung entspricht. Handelt es sich um Verbindungen von unbestimmten molekularen Verhältnissen, welche den Adsorptionsverbindungen von

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 243 (1894).
[2]) Lauenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 417 (1892).
[3]) Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, S. 82.
[4]) O. Faust, Zeitschr. f. physik. Chem. **79**, 97 (1912).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 481 (1913).

van Bemmelen entsprechen, dann erhält man Diagramme von „irrationalem Typus", wie sie Kurnakow und Zemćužny nennen, und solche werden daher bei den Gemischen von Wasser mit jenen Stoffen zu erwarten sein, die sich zwischen Wasser und Benzol in anormaler Weise verteilen. — Die Untersuchung der Mischungen von Wasser mit den früher genannten Fettsäuren, die von verschiedenen Seiten durchgeführt worden ist[1]), hat nun übereinstimmend ergeben, dass die Viskositätskurven für Buttersäure und Essigsäure solche Maxima besitzen. Die Kurve für Ameisensäure dagegen hat nahezu die Form einer geraden Linie. Die nachstehende Figur, welche einer Abhandlung von D. E. Tsakalotos[2]) entnommen ist, stellt diese Verhältnisse anschaulich dar:



Aus der Form der drei Kurven ergibt sich, dass die chemische Affinität von Buttersäure und Essigsäure gegen Wasser gross ist, die von Ameisensäure aber nur klein sein kann (dass eine solche auch hier vorhanden ist, ergibt sich aus der von Bingham und Mitarbeitern[3]) ermittelten Fluiditätskurve).

Wenn nun die Anwendung der Sorptionstheorie auf den Vorgang der Verteilung dieser drei Säuren zwischen Wasser und Benzol berechtigt ist, dann müsste, entsprechend den obigen Viskositätskurven, Buttersäure das grösste, Essigsäure ein etwas kleineres x ergeben, und das x für Ameisensäure müsste erheblich kleiner, sehr nahe $= 1$ sein. Tatsächlich gefunden wurden folgende Werte:

---

[1]) Graham, Phil. Trans. London **151**, 373 (1861); E. C. Bingham, G. F. White, A. Thomas, J. L. Cadwell, Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 641 (1913).

[2]) Compt. rend. **146**, 1146 (1908).

[3]) Loc. cit.

	x-Werte
Buttersäure	1·82
Essigsäure	1·72
Ameisensäure	1

Die Übereinstimmung mit der Erwartung ist eine überraschend gute, und es entspricht demnach die Verteilung dieser drei Säuren zwischen Wasser und Benzol vollkommen dem Vorgange der Sorption, wobei das Wasser den sorbierenden Teil, das Adsorbens bildet.

Eine willkommene Bestätigung des aus den Viskositätskurven abgeleiteten Schlusses liefert die Tatsache, dass die molekulare Lösungswärme der Essigsäure grösser ist als jene der Ameisensäure. Denn wenn auch die Lösungswärme zweifellos eine zusammengesetzte Grösse ist, so kann man sie doch, wie es auch schon von anderer Seite geschehen ist[1]), „als Mass für die Wasserbindungstendenz" betrachten, wobei man sich aber, wie bei der innern Reibung, auf den Vergleich von Stoffen einer und derselben Gruppe zu beschränken haben wird.

Zur weitern Prüfung des Zusammenhangs der x-Werte und der chemischen Affinität gegen Wasser sind noch zwei Fälle untersucht worden: 1. die gechlorten Essigsäuren, 2. zwei aromatische Säuren, Benzoesäure und Salicylsäure, die miteinander wohl verglichen werden dürfen.

Die folgenden Tabellen 2 und 3 enthalten die auf die Verteilung von Mono- und Dichloressigsäure bezüglichen Daten.

Tabelle 2.

Monochloressigsäure.

150 ccm Benzol, 25 ccm Wasser.

Nr. des Versuchs	Monochloressigsäure nach dem Versuch angewendet Gramm	in Wasser Gramm	in Wasser %	in Benzol Gramm	x-Werte
1	2·021	1·7583	87	0·2627	$x_{1\|2} = 1·034$
2	3·196	2·775	86·8	0·421	$x_{2\|3} = 1·363$
3	3·76	3·24	86·17	0·52	$x_{3\|4} = 1·084$
4	4·324	3·72	86	0·604	$x_{4\|5} = 1·381$
5	4·888	4·1788	85·5	0·7092	

[1]) Siehe z. B. W. Biltz, Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 215 (1902).

Tabelle 3.

Dichloressigsäure.

150 ccm Benzol, 25 ccm Wasser.

Nr. des Versuchs	angewendet Gramm	Dichloressigsäure nach dem Versuch in Wasser Gramm	in Wasser %	in Benzol Gramm	x-Werte
1	2·7394	2·1624	79·5	0·577	
2	4·3628	3·3807	77·5	0·9821	$x_{1}\vert_{2} = 1{\cdot}19$?
3	5·1744	3·8996	75·36	1·2748	$x_{2}\vert_{3} = 1{\cdot}827$
4	5·986	4·4352	74·1	1·5508	$x_{3}\vert_{4} = 1{\cdot}523$
5	6·6964	4·916	73·4	1·7804	$x_{4}\vert_{5} = 1{\cdot}342$

Die mittlern x-Werte dieser Säuren und jener für Trichloressigsäure, der aus den Versuchen von C. Drucker[1]) berechnet worden ist, sind im nachstehenden zusammengestellt:

	Mittlere x-Werte
Monochloressigsäure	1·22
Dichloressigsäure	1·47
Trichloressigsäure	1·96

Diese x-Werte steigen von der Monochloressigsäure zur Trichloressigsäure, ebenso wie die Koeffizienten der innern Reibung ihrer wässerigen Lösungen, und demnach auch ebenso wie ihre chemischen Affinitäten gegen Wasser. Es ist auch die molekulare Lösungswärme von Trichloressigsäure grösser als die der Monochloressigsäure[2]).

Die dritte Säuregruppe endlich, Benzoesäure und Salicylsäure, ist schon von Nernst[3]) in bezug auf die Verteilung zwischen Wasser und Benzol untersucht worden; aus diesen Versuchen ergeben sich die folgenden x-Werte:

Tabelle 4.

Benzoesäure		Salicylsäure	
$x_{1}\vert_{2}$	1·804	$x_{1}\vert_{2}$	1·652
$x_{2}\vert_{3}$	(1·22)	$x_{2}\vert_{3}$	1·938
$x_{3}\vert_{4}$	1·626	$x_{3}\vert_{4}$	(1·37)
$x_{4}\vert_{5}$	1·684	$x_{4}\vert_{5}$	1·59
$x_{5}\vert_{6}$	1·759	$x_{5}\vert_{6}$	1·617
$x_{6}\vert_{7}$	1·815	$x_{6}\vert_{7}$	1·664
$x_{7}\vert_{8}$	1·654	$x_{7}\vert_{8}$	1·753
$x_{8}\vert_{9}$	1·943	$x_{8}\vert_{9}$	2·317
$x_{9}\vert_{10}$	2·02		
$x_{10}\vert_{11}$	2·18		

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 570 (1904).

[2]) Die Lösungswärme von Dichloressigsäure ist noch nicht ermittelt.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 121 (1891).

	Mittlere x-Werte
Benzoesäure	1·83
Salicylsäure	1·79

Benzoesäure hat also ein grösseres x als Salicylsäure und sollte demnach auch eine grössere Affinität gegen Wasser besitzen. Tatsächlich ist seine molekulare Lösungswärme grösser als die von Salicylsäure, und die innere Reibung der wässerigen Lösung seines Natronsalzes ist grösser als die des salicylsauren Natrons.

Die vorliegende Untersuchung hat demnach ergeben, dass die für Sorptionen charakteristischen x-Werte die gleiche Bedeutung auch für die Verteilung von Stoffen zwischen Wasser und Benzol besitzen. Das als „Verteilungssatz" bekannte Gesetz hat somit seine Geltung verloren, und man wird nunmehr auch den gewöhnlichen Lösungsvorgang, das Auflösen eines Stoffs in einer Flüssigkeit nicht mehr in allen Fällen als einen einfachen Vorgang auffassen dürfen.

Dass diese Auffassung der Lösung als gemischten Vorgang, bestehend aus wirklicher Lösung und Adsorption, das Verständnis mancher Erscheinungen ermöglicht, die bisher nicht erklärlich waren, wird in einer nächsten Abhandlung gezeigt werden. Hier sei nur noch eine Beobachtung angeführt, die wahrscheinlich gesetzmässige Geltung besitzt: Innerhalb einer und derselben Gruppe der oben besprochenen acht Säuren (1 g Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure; 2 g die gechlorten Essigsäuren; 3 g Benzoesäure, Salicylsäure) ist nämlich der bei der Verteilung zwischen Wasser und Benzol in das Wasser übergehende Anteil um so kleiner, je grösser das x der betreffenden Säure ist. Die analoge Erscheinung ist schon früher[1]), allerdings nur bei der Verteilung von Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure zwischen Wolle und Wasser beobachtet worden: Es werden die in die Wolle übergehenden Anteile um so kleiner, ein je grösseres x die betreffende Säure besitzt.

Diese Beziehung zwischen Löslichkeit und chemischer Affinität gilt nur für Stoffe, die einer und derselben Gruppe angehören, und auch diese beschränkte Gültigkeit ist im Hinblick auf das geringe Beobachtungsmaterial nicht ganz sicher. Sie ist aber doch angeführt worden, weil sie eine überraschend einfache Erklärung einer Beobachtung gibt, die O. Dimroth bei seiner Arbeit über molekulare Umlagerungen[2])

[1]) Monatsh. f. Chemie 1911, 48.

[2]) Lieb. Ann. **399**, 91 (1913).

gemacht hat, zufolge der die Umlagerungsgeschwindigkeit im wesentlichen umgekehrt proportional ist der Löslichkeit des sich umlagernden Stoffs in dem betreffenden Medium. Da nämlich in den oben untersuchten Fällen eine geringere Löslichkeit einer grössern chemischen Affinität, mithin auch einer grössern Adsorption entspricht, so wird, da die Adsorption in einer Verdichtung besteht, eine in diesem Falle auftretende grössere Reaktionsfähigkeit des betreffenden Stoffs verständlich.

Es seien schliesslich auch die Verteilungsversuche mitgeteilt, die mit einigen Basen angestellt worden sind. Es hat sich ergeben, dass die Verteilung von Pyridin—Piperidin und Hydrazin zwischen Benzol und Wasser im Sinne des Henryschen Gesetzes erfolgt ($x = 1$). Die chemische Affinität dieser Basen gegen Wasser ist demnach geringer als die der früher untersuchten Säuren.

Tabelle 5.

Pyridin.

75 ccm Benzol, 25 ccm Wasser.

Nr. des Versuchs	Pyridin nach dem Versuch			
	angewendet Gramm	in Wasser Gramm	in Wasser %	in Benzol Gramm
1	0·535	0·0617	11·5	0·4733
2	0·8589	0·0958	11·15	0·7631
3	1·3798	0·1549	11·2	1·2249
4	2·2528	0·2432	10·8	2·0096
5	2·985	0·3297	11	2·6553
6	6·1389	0·723	11·8	5·4159
7	11·025	1·147	10·4	9·878

Tabelle 6.

Piperidin.

75 ccm Benzol, 25 ccm Wasser.

Nr. des Versuchs	Piperidin nach dem Versuch			
	angewendet Gramm	in Wasser Gramm	in Wasser %	in Benzol Gramm
1	0·57	0·1573	27·6	0·4127
2	0·93	0·256	27·5	0·674
3	1·497	0·409	27·3	1·088
4	2·42	0·674	27·9	1·746
5	3·23	0·891	27·7	2·339
6	4·888	1·299	26·6	3·589
7	6·5	1·7115	26·3	4·7885

Tabelle 7.

Hydrazin.

75 ccm Benzol, 25 ccm Wasser.

Nr. des Versuchs	Hydrazin nach dem Versuch			
	angewendet Gramm	in Wasser Gramm	in Wasser %	in Benzol Gramm
1	0·4407	0·4137	93·8	0·027
2	0·7011	0·6676	95·2	0·0335
3	1·1217	1·0862	96·8	0·0355
4	1·8227	1·7601	96·6	0·0626
5	2·4437	2·3336	95·5	0·1101
6	4·887	4·75	97·1	0·137

Zu diesen Tabellen sei nur bemerkt, dass die bei Pyridin und Piperidin in den Versuchen 6, bzw. 6 und 7 auftretende Verminderung der Konzentration in der Wasserschicht auf eine beginnende Adsorption schliessen lässt; doch waren die Benzollösungen bei Nr. 6 und 7 der Piperidinversuche getrübt, so dass sie nicht als zuverlässig angesehen werden können.

Die Titrationen geschehen bei Piperidin mit Phenolphtalein, bei den andern Basen mit Lutherscher Mischung (sehr wenig) und $^1/_{10}$-norm. Säure.

Prag, Deutsche Technische Hochschule,
27. Januar 1915.

Beiträge zur Theorie der Flüssigkeitspotentialdifferenzen.

(Erste Mitteilung.)

Von

K. H. A. Melander.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 2. 15.)

Einleitung.

Nach der allgemeinen Theorie der Berechnung der Potentialdifferenzen zwischen elektrolytischen Lösungen geht als eine fundamentale Annahme die völlige Dissociation des gelösten Stoffs ein[1]).

Bei der experimentellen Prüfung dürfte jedoch im allgemeinen die erwähnte Bedingung nicht annäherungsweise erfüllt sein. Die Dissociation für 0·1-norm. *KCl* ist etwa 85 %. Welchen Einfluss die übrigen 15 % nichtdissociierten Moleküle auf die gesuchte Potentialdifferenz haben, sagt die Theorie nicht. Sich voraus über die Grösse dieses Effekts zu äussern, ist selbstverständlich unmöglich, und in die Nernst-Planck-sche Formel statt der Ionenkonzentrationen ganz einfach die experimental bestimmbare Grösse $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ einzustellen, ist, wie später dargelegt werden soll, theoretisch unberechtigt. Zwar haben die nichtdissociierten Moleküle keine freien elektrischen Ladungen, daher folgt aber keineswegs, dass sie sich beim Ausbilden der Flüssigkeitpotentialdifferenzen unwirksam verhalten.

W. Negbaur[2]) hat so seine Versuche auf die oben erwähnte Weise berechnet, und er hat auch gute Übereinstimmung zwischen seinen beobachteten und seinen berechneten Werten erhalten, obgleich, wie er S. 743 zugibt, „bei Gegeneinanderschaltung von verschieden konzentrierten Lösungen chemisch verschiedener Salze beträchtliche Abweichungen, von 5 % und mehr, sich zeigten".

Nachher hat W. Nernst[3]) jene Arbeit Negbaurs kritisch behan-

[1]) H. Pleijel, Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 2 (1910).

[2]) Wied. Ann. **44**, 748 (1891).

[3]) Wied. Ann. **45**, 360 (1892).

delt. Nernst beweist, dass in dem Falle, wo man es mit einem einzigen Salz von verschiedenen Konzentrationen zu tun hat, die Korrektionsmethode Negbaurs exakt richtig ist. Hat man indessen zwei chemisch verschiedene Stoffe, so besteht, wie Nernst betont, die Notwendigkeit einer besondern theoretischen Untersuchung.

Um noch ein Beispiel zu wählen, betrachten wir mit S. Arrhenius[1]) ein Element von folgendem Typus:

$$Hg \mid HgCl \mid \text{0·1-norm. } KCl \mid \text{0·01-norm. } KCl \mid \text{0·01-norm. } HCl \mid$$
$$\mid \text{0·1-norm. } HCl \mid \text{0·1-norm. } KCl \mid HgCl \mid Hg.$$

Nun muss, sagt man, 0·1-norm. HCl | 0·1-norm. KCl gleich sein mit 0·01-norm. KCl | 0·01-norm. HCl, aber von entgegengesetzten Zeichen. Dies anzunehmen, ist streng genommen unberechtigt. Solange wir noch keine Formel haben, worin die Wirkung der nichtdissociierten Moleküle erscheint, können wir solche Schlussfolgerungen nicht mit Sicherheit ziehen, weder in der einen, noch in der andern Richtung.

Tatsächlich zeigten sich die nach Nernst berechneten Werte etwa 12% grösser als die beobachteten. Zufolge dessen sagt Arrhenius: „Eine Abweichung von 5% kann durch unvollständige Dissociation erklärt werden. Der Rest hängt von noch nicht auseinander gesetzten Ursachen ab".

Meiner Meinung nach könnte doch die ganze Abweichung von unvollständiger Dissociation abhängen, insofern die Messungen richtig sind.

Es ist klar, dass eine unvollständige Dissociation die theoretische Behandlung von hierher gehörigen Problemen wesentlich erschweren muss, und wie auch bald gezeigt werden soll, treten nicht lösbare Differentialgleichungen auf. Die wesentlichen Schwierigkeiten sind also von rein mathematischer Natur.

Inzwischen zeigt folgender Aufsatz, dass man dadurch, dass man die Grenzkonzentrationen in angemessener Weise wählt, in gewissen Fällen integrierbare Gleichungen bekommen kann.

Bedingungen für Lösung des Problems.

Wir nehmen an, dass die Lösungen, um die es sich in diesem Falle handelt, so verdünnt sind, dass die Gasgesetze sich sowohl auf Ionen[2]) als auf nichtdissociierte Moleküle anwenden lassen.

Die Verdünnung ist jedoch nicht so gross, dass man den Effekt, der von der Diffusion der letztern herrührt, ausser acht lassen kann.

[1]) Lehrbuch der Elektrochemie, S. 208, 1910.

[2]) S. Arrhenius, Mitteilungen des K. Wiss. Akad. Nobelinstituts **2**, Heft 4, Nr. 42, 1913.

Der Einfachheit wegen wird weiter angenommen, dass die zwei Lösungen aus binären Elektrolyten bestehen.

Diese dürfen sich nun längs einer planen Fläche berühren. Nach einem Augenblick hat sich ein stationärer Zustand in der Übergangsschicht zwischen den Lösungen ausgebildet. In der Schicht gibt es eine Mischung aller Elektrolyten mit verschiedenen Konzentrationen in verschiedenen Punkten.

Der totale elektrische Strom wird als Null angenommen. Dieser ist aber von elektrischen Partialströmen zusammengesetzt, die von der positiven und negativen Diffusion der Ionen herrühren. Im Falle, dass die Dissociation vollständig ist, wird der elektrische Partialstrom derselbe durch alle gegen die Diffusionsrichtungen winkelrechten Flächen.

Ist die Dissociation wiederum unvollständig, oder, mit andern Worten, variiert der Dissociationsgrad innerhalb der Übergangsschicht, so kann der elektrische Partialstrom nicht mehr für konstant gelten. Dies bedeutet natürlich nicht, dass freie Elektrizität sich innerhalb eines Teils der Übergangsschicht häuft.

Innerhalb dieser können Ionen sowohl verschwinden als gebildet werden. Ein positives Ion verbindet sich mit einem negativen und bildet ein neutrales Molekül oder umgekehrt. Diese Reaktion denkt man sich als unendlich schnell gehend und nach dem Gesetze der Massenwirkung zum Gleichgewicht führend.

Zur Lösung des Problems erhalten wir nun folgende allgemeine Bedingungen:

1. Ein stationärer Zustand ist in der Übergangsschicht eingetreten. (Darüber später mehr.)

2. Die Ionen werden von einer Kraft, welche aus einer osmotischen und einer elektrischen Kraft zusammengesetzt ist, getrieben. Die nichtdissociierten Ionen werden von einer osmotischen Kraft allein getrieben.

3. Die Zustandsgleichung der Gase wird sowohl für Ionen als nichtdissociierte Moleküle als geltend angenommen. Hieraus und aus 1. folgt 4.

4. Das Gesetz der Massenwirkung ist innerhalb jedes Teils der Übergangsschicht erfüllt.

5. Der totale elektrische Strom ist gleich Null.

6. Die elektrischen Partialströme variieren.

7. Die elektrische Dichtigkeit ist in jedem Punkte Null.

8. Die Konzentrationen sind bei der Grenzfläche der Schicht gegeben.

Wir gehen zur Aufstellung der Gleichungen, welche in sich diese acht Bedingungen enthalten.

Dazu wählen wir ein Koordinatensystem so, dass der Anfang in die eine Grenzfläche, und die X-Achse rechtwinklig gegen die beiden Abgrenzungsflächen kommt. Wir bekommen also nur eine unabhängige Variabele X und suchen alle übrigen Grössen als Funktionen derselben auszudrücken.

Folgende Bezeichnungen werden eingeführt:

c', c'', c''' usw. die Konzentrationen der betreffenden Kationen,
$\bar{c}', \bar{c}'', \bar{c}'''$ „ „ „ „ „ Anionen,
C', C'', C''' „ „ „ „ nichtdissociierten Moleküle,
K', K'', K''' „ „ betreffenden Dissociationskonstanten,
u', u'', u''' „ „ Geschwindigkeiten der betreffenden Kationen für Kraft 1,
v', v'', v''' „ die Geschwindigkeiten des betreffenden Anions für Kraft 1,
h', h'', h''' „ die Geschwindigkeiten der betreffenden nichtdissociierten Moleküle für Kraft 1,
ε die elektrische Ladung per Grammäquivalente,
R der osmotische Druck bei einem Grammion in der Volumeinheit,
φ die Potentiale in einem Punkte mit der Distanz X von Origo,
π die gesuchte Potentialdifferenz.

Fall 1.

Gesetzt, dass wir nur einen Elektrolyten, z. B. MS, haben.

Dieser Fall ist früher von Nernst[1]) behandelt worden und später von Palmaer und Melander[2]).

Ein stationärer Zustand ist ganz gewiss eingetreten, wenn die totale Menge MS, die in einen Zwischenraum eintritt, der austretenden Menge gleich ist.

Graphisch wird der Vorgang in Fig. 1 veranschaulicht.

Durch die linke Fläche der Figur tritt eine gewisse Anzahl Kationen herein und ebenso viele Anionen. Ihre Zahl ist proportional zu der Länge der Pfeile $\overset{+}{M}_1$ und $\bar{S}_1$: Durch die rechte Fläche wiederum tritt eine z. B. grössere Zahl von positiven und negativen Ionen $\overset{+}{M}_2$ und $\bar{S}_2$

[1]) Wied. Ann. 45, 361 (1892).
[2]) Wird bald in Zeitschr. f. Elektrochemie veröffentlicht.

aus. Ebenso sieht man, dass ebenso viele + Ionen als —Ionen durch jede Fläche wandern. Die Zwischenschicht erleidet also einen Verlust an MS durch die Ionendiffusion. Diese wird nun von dem entsprechenden Gewinne von nichtdissociiertem MS gedeckt. Es tritt eine Menge nichtdissociiertem MS ein, die proportional ist mit dem Pfeil $M_1 S_1$, gleichzeitig geht eine kleinere Menge $M_2 S_2$ heraus. Diese spätere ist genau so gross, dass der von der Ionendiffusion verursachte Verlust an MS gedeckt wird. Also:

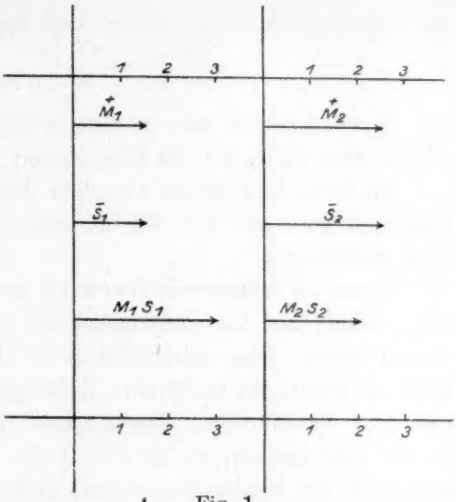


Fig. 1.

$$\overset{+}{M}_1 = \overset{-}{S}_1; \quad \overset{+}{M}_2 = \overset{-}{S}_2; \quad M_1 S_1 - M_2 S_2 = \overset{+}{M}_2 - \overset{+}{M}_1 = \overset{-}{S}_2 - \overset{-}{S}_1.$$

Wir sehen, dass die Konzentrationen innerhalb der Zwischenschicht nicht geändert werden. Dasselbe Verhältnis ist nun innerhalb der ganzen Übergangsschicht vorhanden, oder, mit andern Worten, ein stationärer Zustand ist eingetreten.

Dem Vorhergehenden gemäss ergibt sich nun:

$$\frac{d}{dx}\left[-u.R\frac{dc}{dx} - u.\varepsilon.c\frac{d\varphi}{dx}\right] = -\frac{d}{dx}\left[-R.h\frac{dC}{dx}\right], \tag{I}$$

$$\frac{d}{dx}\left[-v.R\frac{d\bar{c}}{dx} + v.\varepsilon.\bar{c}\frac{d\varphi}{dx}\right] = -\frac{d}{dx}\left[-R.h\frac{dC}{dx}\right]. \tag{II}$$

Wird das oben Erwähnte integriert, so bekommt man folgendes:

$$-u.R\frac{dc}{dx} - u.\varepsilon.c\frac{d\varphi}{dx} - R.h\frac{dC}{dx} = A, \tag{1}$$

$$-v.R\frac{d\bar{c}}{dx} + v.\varepsilon.\bar{c}\frac{d\varphi}{dx} - R.h\frac{dC}{dx} = B, \tag{2}$$

$$A = B, \tag{3}$$

$$c = \bar{c}, \tag{4}$$

$$c.\bar{c} = K.C, \tag{5}$$

wo A und B Konstanten bezeichnen. Aus (1), (2) und (3) folgt unmittelbar:

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{R}{\varepsilon}\frac{\frac{d}{dx}[u.c - v.\bar{c}]}{u.c + v.\bar{c}}.$$

Wir bekommen also in diesem Falle dieselbe Differentialgleichung wie in dem Falle, wo die Dissociation vollständig war[1]).

Die Potentialdifferenz zwischen den beiden ungleich konzentrierten Lösungen wird also von der Anwesenheit der nichtdissociierten Moleküle unabhängig.

Dieses ist früher von Nernst[2]) und Henderson[3]) dargelegt worden, welche auf thermodynamischem Wege oben erwähnten Satz bewiesen haben. Dass tatsächlich π in diesem Falle von C unabhängig wird, ist sozusagen mehr eine Zufälligkeit als der Ausdruck eines allgemeinen Verhältnisses. Der Zustand innerhalb der Übergangsschicht ist ein ganz anderer als in dem Falle, wo die Dissociationen vollkommen sind. Bei totaler Dissociation wird c nach Planck[4]) in der Schicht linear mit X geändert.

In unserem Falle aber wird erhalten:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{-A(u+v)}{2.u.v.R + \frac{2}{K}(u+v).h.R.c},$$

oder wenn die Konstanten p, q und r eingeführt werden:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{p}{q + r.c},$$

oder:
$$q\int dc + r\int c.dc = p\int dx + \text{konst.},$$

$$q.c + \frac{r}{2}\cdot c^2 = px + \text{konst.}$$

Die Konzentrationen der Ionen werden also bei unvollständiger Dissociation in der Übergangsschicht nach einer Parabel variieren.

Fall 2.

Wir gehen nun in unserer Untersuchung einen Schritt weiter, indem wir zwei Elektrolyte MS und NS mit einem gemeinsamen Ion annehmen.

---

[1]) Wied. Ann. **39**, 178 (1890).
[2]) Wied. Ann. **45**, 362 (1892).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 327 (1908).
[4]) Wied. Ann. **40**, 565 (1890).

Der stationäre Zustand wird nun analog mit vorhergehender Erörterung gedacht.

Siehe Fig. 2.

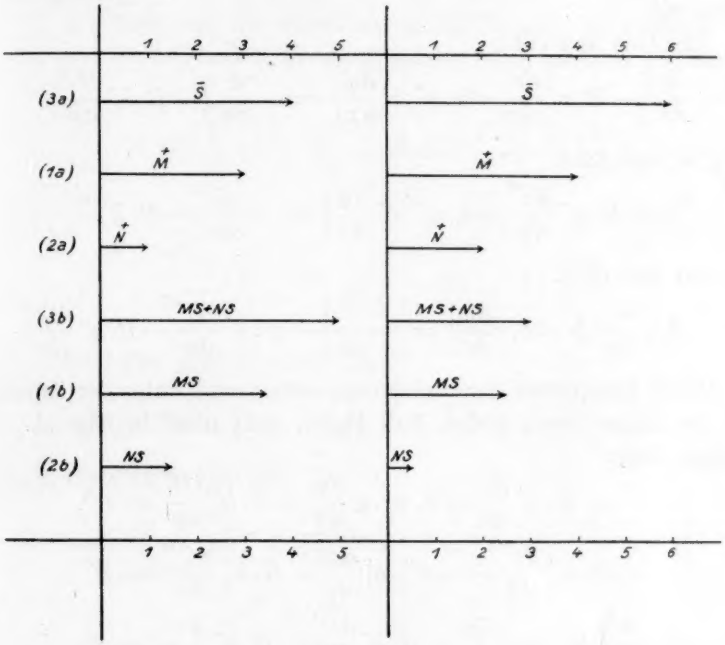


Fig. 2.

So gehen z. B. sechs Anionen der Schicht hinaus, während vier Ionen von derselben Art hereingehen:

Drei $\overset{+}{M}$ Ionen gehen ein, vier $\overset{+}{M}$ gehen aus.

Zwei $\overset{+}{N}$ Ionen gehen weg, und ein $\overset{+}{N}$ Ion kommt hinzu.

Die Anzahl + Ionen, die hineinkommt, ist gleich der Anzahl — Ionen, die ebenso hinzukommt. Ebenso verhält es sich mit ausgehenden + und — Ionen.

Unser Substanzverlust wird in diesem Falle selbstverständlich:

$$2 = 6 - 4 = (4 - 3) + (2 - 1).$$

Dieser Verlust wird durch die Diffusion der nichtdissociierten Moleküle ersetzt. Gesetzt, dass es in 3·5 MS diffundiert, so muss natürlich 2·5 ausdiffundieren, weil unser $\overset{+}{M}$ Verlust gleich 1 war.

Wenn weiter 1·5 NS hinzukommt, muss natürlich 0·5 NS ausdiffundieren, denn wir haben ja 1 $\overset{+}{N}$ Ion verloren.

Das Endergebnis wird also, dass innerhalb der Schicht bzw. Ionen und Moleküle bei konstanten Konzentrationen gehalten werden.

Drücken wir oben erwähnten Gedanken mathematisch aus, so erhalten wir:

Aus (1a) und (1b):

$$\frac{d}{dx}\left[-R.u'\frac{dc'}{dx}-\varepsilon.u'.c'\frac{d\varphi}{dx}\right]=-\frac{d}{dx}\left[-R.h'\frac{dC'}{dx}\right], \quad \text{(I)}$$

aus (2a) und (2b):

$$\frac{d}{dx}\left[-R.u''\frac{dc''}{dx}-\varepsilon.u''.c''\frac{d\varphi}{dx}\right]=-\frac{d}{dx}\left[-R.h''\frac{dC''}{dx}\right], \quad \text{(II)}$$

aus (3a) und (3b):

$$\frac{d}{dx}\left[-R.v\frac{d\bar{c}}{dx}+\varepsilon.v.\bar{c}\frac{d\varphi}{dx}\right]=-\frac{d}{dx}\left[-R.h'\frac{dC'}{dx}-R.h''\frac{dC''}{dx}\right]. \quad \text{(III)}$$

Durch Integrieren des Gleichungssystems und unter der Annahme, dass der totale Strom gleich Null bleibt, geht diese in folgende Gleichungen über:

$$-R.u'\frac{dc'}{dx}-\varepsilon.u'.c'\frac{d\varphi}{dx}-R.h'\frac{dC'}{dx}=A', \quad (1)$$

$$-R.u''\frac{dc''}{dx}-\varepsilon.u''.c''\frac{d\varphi}{dx}-R.h''\frac{dC''}{dx}=A'', \quad (2)$$

$$-R.v\frac{d\bar{c}}{dx}+\varepsilon.v.\bar{c}\frac{d\varphi}{dx}-R.h'\frac{dC'}{dx}-R.h''\frac{dC''}{dx}=B, \quad (3)$$

$$A'+A''=B, \quad (4)$$

$$c'+c''=\bar{c}, \quad (5)$$

$$c'.\bar{c}=K.C', \quad (6)$$

$$c''.\bar{c}=K.C'', \quad (7)$$

A', A'' und B sind Konstanten.

Obenerwähnte Gleichungen können in folgender Form geschrieben werden:

$$M-m=A', \quad (1)$$

$$N-n=A'', \quad (2)$$

$$S-m-n=B. \quad (3)$$

Hier bedeuten M, N und S jene Anzahl Kationen, bzw. Anionen, die in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt gehen; m und n sind entsprechende Grössen für die nichtdissociierten Moleküle.

Da der totale elektrische Strom gleich Null ist, muss $M+N=S$ sein. Gleichung (3) geht also über in $M+N-m-n=B$. Durch Addition

von (1) und (2) erhält man $M+N-m-n=A'+A''$. Aus diesem folgt $A'+A''=B$, was die Bedingung dafür ausdrückt, dass der totale Strom Null ist.

Wir addieren nun die Gleichungen (1), (2) und (3), nachdem wir sie mit bzw. u', u'' und v dividiert haben, und erhalten die lineare Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} -2.R\frac{d\bar{c}}{dx}-R.h'\left(\frac{1}{u'}+\frac{1}{v}\right)\frac{dC'}{dx}-R.h''\left(\frac{1}{u''}+\frac{1}{v}\right)\frac{dC''}{dx} \\ =\frac{A'}{u'}+\frac{A''}{u''}+\frac{A'+A''}{v}. \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Setze: $$z=h'\left(\frac{1}{u'}+\frac{1}{v}\right)C'+h''\left(\frac{1}{u''}+\frac{1}{v}\right)C''. \quad (9)$$

Durch Derivieren von (9) erhält man:

$$\frac{dz}{dx}=h'\left(\frac{1}{u'}+\frac{1}{v}\right)\frac{dC'}{dx}+h''\left(\frac{1}{u''}+\frac{1}{v}\right)\frac{dC''}{dx}, \quad (10)$$

und mit Benutzung von (8):

$$-2.R\frac{d\bar{c}}{dx}-R\frac{dz}{dx}=\frac{A'}{u'}+\frac{A''}{u''}+\frac{A'+A''}{v}. \quad (11)$$

Setze: $$\frac{A'}{u'}+\frac{A''}{u''}+\frac{A'+A''}{v}=0.$$

Dieses bedeutet, dass wir die Grenzkonzentrationen auf gewisse Weise wählen.

Also: $$2.\frac{d\bar{c}}{dx}-\frac{dz}{dx}=0, \quad (12)$$

oder durch Integrieren:

$$2.\bar{c}+z=\text{konst.} \quad (13)$$

Für die Bestimmung der Integrationskonstante haben wir einzuhalten:

$$\text{konst.}=2\bar{c}_{\text{I}}+z_{\text{I}}=2\bar{c}_{\text{II}}+z_{\text{II}},$$

wo Index I und II sich auf die beziehungsweisen Endflächen bezieht.

Weiter ist nun:

$$c_{\text{I}}'=\bar{c}_{\text{I}},\quad c_{\text{I}}''=0,\quad c_{\text{II}}'=0,\quad c_{\text{II}}''=\bar{c}_{\text{II}},$$

$$2.\bar{c}_{\text{I}}+\frac{h'}{K'}\left(\frac{1}{u'}+\frac{1}{v}\right)\bar{c}_{\text{I}}^2=2\bar{c}_{\text{II}}+\frac{h''}{K''}\left(\frac{1}{u''}+\frac{1}{v}\right)\bar{c}_{\text{II}}^2,$$

oder:

$$2\sqrt{K'.C_{\text{I}}'}+h'\left(\frac{1}{u'}+\frac{1}{v}\right)C_{\text{I}}'=2\sqrt{K''.C_{\text{II}}''}+h''\left(\frac{1}{u''}+\frac{1}{v}\right)C_{\text{II}}''. \quad (14)$$

Gleichung (14) sagt uns also, wie wir die Grenzkonzentrationen wählen müssen, um eine integrierbare Gleichung zu erhalten.

Wir gehen nun zur Bestimmung von π über unter Annahme von (14).

Die Gleichungen (1) und (2) addieren und davon Gleichung (3) subtrahieren.

$$R\frac{d}{dx}(u'.c'+u''.c''-v.\bar{c})+\varepsilon(u'.c'+u''.c''+v.\bar{c})\frac{d\varphi}{dx}=0. \quad (15)$$

Wir setzen weiter:

$$\alpha = K''.h'\left(\frac{1}{u'}+\frac{1}{v}\right)-K'.h''\left(\frac{1}{u''}+\frac{1}{v}\right), \quad (16)$$

und erhalten leicht:

$$\alpha.C' = -h''\left(\frac{1}{u''}+\frac{1}{v}\right)\bar{c}^2+K''.z, \quad (17)$$

$$\alpha.C'' = h'\left(\frac{1}{u'}+\frac{1}{v}\right)\bar{c}^2-K'.z. \quad (18)$$

Mit Hilfe von (16), (17) und (18) wird die Gleichung (15) wie folgt umgeformt:

$$\left.\begin{aligned}\alpha(u'.c'+u''.c''-v.\bar{c}) &= K'.K''\left\{\frac{h'.u''}{K'}\left(\frac{1}{u'}+\frac{1}{v}\right)-\right.\\ &\left.-\frac{h''.u'}{K''}\left(\frac{1}{u''}+\frac{1}{v}\right)\right\}\bar{c}+K'.K''(u'-u'')\frac{z}{c}-\alpha.v.\bar{c}=\\ &= K'.K''\left\{\alpha'.\bar{c}-\frac{\alpha.v}{K'.K''}\cdot\bar{c}+(u'-u'')\frac{z}{\bar{c}}\right\},\end{aligned}\right\} \quad (19)$$

wo:
$$\alpha' = \frac{h'.u''}{K'}\left(\frac{1}{u'}+\frac{1}{v}\right)-\frac{h''.u'}{K''}\left(\frac{1}{u''}+\frac{1}{v}\right). \quad (20)$$

Die Gleichung (19) wird deriviert, und die Grösse:

$$\frac{d}{dx}(u'.c'+u''.c''-v.\bar{c})$$

wird in (15) eingesetzt. Wir erhalten:

$$\left.\begin{aligned}&\left(\alpha'-\frac{\alpha.v}{K'.K''}\right)d\bar{c}+(u'-u'')\,d\left(\frac{z}{\bar{c}}\right)+\\ &+\frac{\varepsilon}{R}\left\{\left(\alpha'+\frac{\alpha.v}{K'.K''}\right)\bar{c}+(u'-u'')\frac{z}{\bar{c}}\right\}d\varphi=0.\end{aligned}\right\} \quad (21)$$

Setze:
$$2\bar{c}+z=k. \quad (22)$$

Durch Integrierung von (21) wird die Potentialdifferenz π erhalten:

$$\left.\begin{aligned} \pi &= \varphi_{II} - \varphi_I = \\ &= -\frac{R}{\varepsilon}\int_{\bar{c}_I}^{\bar{c}_{II}} \frac{\left(\alpha' - \frac{\alpha . v}{K' . K''}\right)\bar{c}^2 - k(u' - u'')}{\left(\alpha' + \frac{\alpha . v}{K' . K''}\right)\bar{c}^2 - 2(u' - u'')\bar{c} + k(u' - u'')} \cdot \frac{d\bar{c}}{\bar{c}} . \end{aligned}\right\} \quad (23)$$

Für die Ausführung der Integration setzen wir folgende Konstanten ein:

$$a_1 = \left(\alpha' - \frac{\alpha . v}{K' . K''}\right), \quad a_2 = k(u' - u''),$$

$$a_3 = \left(\alpha' + \frac{\alpha . v}{K' . K''}\right), \quad a_4 = 2(u' - u''),$$

$$a_5 = \sqrt{\frac{a_4^2}{4a_3^2} - \frac{a_2}{a_3}}.$$

$$\left.\begin{aligned} \pi = -\frac{R}{\varepsilon}\Bigg\{ &\frac{\frac{a_1}{a_3}\left(\frac{a_4^2}{2a_3} - a_2 + a_4 a_5\right) - a_2}{2a_5\left(\frac{a_4}{2a_3} + a_5\right)} \, l \frac{\bar{c}_{II} - \frac{a_4}{2a_3} - a_5}{\bar{c}_I - \frac{a_4}{2a_3} - a_5} - \\ &- \frac{\frac{a_1}{a_3}\left(\frac{a_4^2}{2a_3} - a_2 - a_4 a_5\right) - a_2}{2a_5\left(\frac{a_4}{2a_3} - a_5\right)} \, l \frac{\bar{c}_{II} - \frac{a_4}{2a_3} + a_5}{\bar{c}_I - \frac{a_4}{2a_3} + a_5} - a_3 l \frac{\bar{c}_{II}}{\bar{c}_I} \Bigg\}. \end{aligned}\right\} \quad (24)$$

Wir sehen, dass es möglich ist, die Potentialdifferenz zwischen zwei unvollständig dissociierten Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion exakt zu berechnen.

Um experimentell die Schlussformel zu verifizieren, wählen wir zwei Elektrolyte, die dem Gesetze der Massenwirkung unterworfen sind, also schwache Elektrolyte. Weiter müssen die Geschwindigkeiten der nichtdissociierten Moleküle h' und h'' bekannt sein, und zuletzt soll eine in der Gleichung (14) ausgedrückte Bedingung den Konzentrationen auferlegt werden.

In einer folgenden Abhandlung werde ich zu der experimentellen Prüfung der hergeleiteten Schlussformel kommen und die Theorie weiter entwickeln.

Stockholm, Elektrochemisches Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule.
Januar 1915.

Über Antimonpentachlorid als Lösungsmittel.

Von

E. Moles.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen den 1. 4. 15.)

Im Laufe einer Untersuchung über das Chromylchlorid, worüber schon zum Teil berichtet wurde[1]), kam das Antimonpentachlorid wegen seines Schmelzpunktes und seiner Zusammensetzung als Lösungsmittel zur Verwendung. Die kryoskopische Konstante ist von Beckmann[2]) in einem Produkt, das bei — 6° schmolz, bestimmt und im Mittel gleich 17·5 gefunden worden. Daraus berechnete sich die Schmelzwärme zu 8·06 kal. In Antimonpentachlorid gelöstes Antimontrichlorid führte zu Erhöhungen des Erstarrungspunktes, während gelöstes Antimontrijodid und Zinntetrajodid erheblich zu niedrige Werte gaben.

Das von mir zuerst verwendete Antimonpentachlorid, von Merck bezogen, erstarrte nach der Fraktionierung und nach Durchleiten eines CO_2-Stromes bei + 1·13°. Der Unterschied zwischen diesem Wert und den von Kammerer und Beckmann angegebenen gab mir Anlass zu einer Revision der betreffenden Literatur. In sämtlichen grossen Handbüchern der anorganischen Chemie[3]) ist der von Kammerer[4]) gefundene Schmelzpunkt — 6° wiedergegeben, obwohl bei Gmelin-Kraut bemerkt wird, dass das Produkt chlorhaltig war. In den Tabellen von Landolt-Börnstein[5]) sind die Schmelzpunkte 4·0° von Aten und + 2·8° (korr.) von Ruff gefunden angegeben. In den oben zitierten Handbüchern ist noch angegeben, dass reines Antimonpentachlorid farblos oder hellgelb gefärbt sei; ich hatte aber immer durch fraktionierte Destillation bezw. Krystallisation rein citronengelbe Flüssigkeiten erhalten, und so schien mir wünschenswert, die Reinigung und Prüfung der physikalischen Konstanten des Antimonpentachlorids zu unternehmem.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 513 (1912).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **55**, 185 (1907).
[3]) Abegg **3**, 3, 612, Gmelin-Kraut **3**, 2, 744, Moissan **2**, 29.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **8**, 507 (1873).
[5]) 4. Aufl. 209 (1912).

Reinigung, Gefrierpunkt und spezifisches Gewicht des Antimonpentachlorids.

Das verwendete Produkt war teils von Merck und teils von Kahlbaum bezogen, hatte citronengelbe Farbe und starke Lichtbrechung und rauchte an der Luft. Es wurde bei vermindertem Druck fraktioniert unter Anwendung eines Apparats mit Windkessel und Manometer zur Druckregulation. Die Flüssigkeit wurde im Schwefelsäurebad erhitzt, und da nach den Angaben von Anschütz und Evans[1]) das Antimonpentachlorid bei 140—150° merklich zersetzt wird, so wurde die Destillation bis höchstens 115° unternommen und der Druck bei 9·5 mm vermindert. Die bei den verschiedenen Drucken und in mehreren Versuchsreihen beobachteten Siedepunkte sind in der Tabelle 1 neben den von Anschütz und Evans[2]) und von Walden[3]) gemachten Angaben zusammengestellt.

Tabelle 1.

Drucke in mm *Hg*		Siedetemperatur	Drucke in mm *Hg*		Siedetemperatur
9·5		59·9	16·0		70·5
9·6		60·0	21·0		76·5
10·8		61·2	22·0	A. u. E.	79
11·5		62·5	30·0	W.	92
13·0		64·0	68·0	A. u. E.	102 —103
14·0		67·0	77·0		108 —109
14·0	A. u. E.	68·0	90·0		111·5—112·5
15·3		67·5			

Die verschiedenen Fraktionen zeigten identische Farbe, die von der des ursprünglichen Produkts nicht zu unterscheiden war. In einigen Fällen erstarrte der Rückstand des Destillationskolbens beim Erkalten wegen des bei der Zersetzung des Antimonpentachlorids entstandenen Antimontrichlorids.

Nach O. Ruff[4]) ist der von Kammerer angegebene Schmelzpunkt des Antimonpentachlorids kein wirklicher Schmelzpunkt, sondern ein Haltepunkt, der einem mit Chlor bei gewöhnlicher Temperatur fast gesättigten Produkt entspricht. Ruff gibt noch an, dass beim Durchleiten von trockener CO_2 während zwei Stunden ein chlorfreies Produkt erhalten wird, das bei $+2{\cdot}80°$ schmilzt. Aten[5]) gibt auch an, dass

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1994 (1886).
[2]) Lieb. Ann. **253**, 95 (1889).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 219 (1900).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4026 (1909).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 30 (1910).

die Zahl von Kammerer einem mit Chlor gesättigten Produkt entspricht, und dass der Schmelzpunkt des reinen 4·0° ist, aber es sind in seiner Arbeit besondere Angaben über die Reinigung nicht zu finden.

Das von mir verwendete Produkt zeigte nach zweistündigem Durchleiten von CO_2 und zweimaliger Kristallisation den Schmelzpunkt 1·13°. Das fraktionierte Produkt schmolz bei 1·35—1·46°, nach Durchleiten von CO_2 bei 1·64° und nach Umkrystallisierung bei 2·22°. Das mit Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Produkt erstarrte bei — 11·53° und nach Forttreiben des Chlors mittels CO_2 schmolz das Antimonpentachlorid bei + 2·68°, was dem von Ruff gefundenen Wert ziemlich nahe kommt.

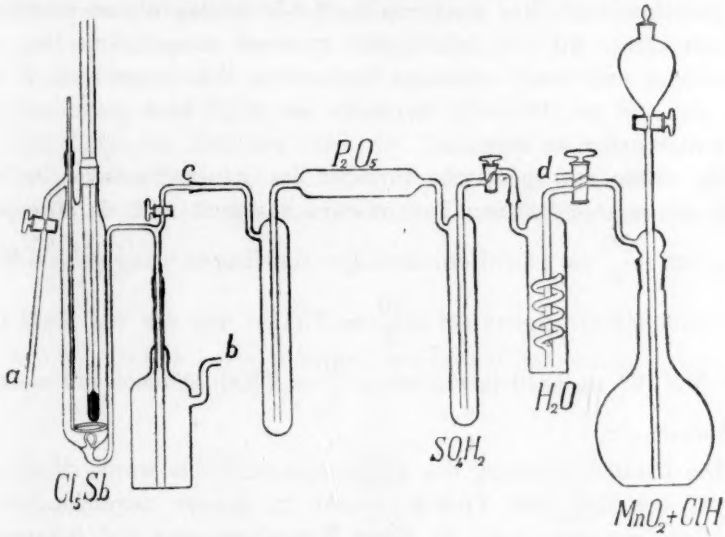
Der Versuch wurde in ähnlicher Weise wiederholt und dasselbe Resultat erhalten. Die Erklärung liegt darin, dass das in Antimonpentachlorid gelöste Antimontrichlorid durch das Chlor in der Kälte in Antimonpentachlorid verwandelt wird, womit der Schmelzpunkt nach Forttreiben des überschüssigen Chlors höher wurde. Sowohl das Chlor wie das CO_2 müssen sorgfältig getrocknet sein, da die geringsten Spuren von Feuchtigkeit zur Bildung des festen, in Antimonpentachlorid fast unlöslichen $SbCl_5H_2O$ Anlass geben, das darin eine Suspension oder Trübung bildet.

Somit wurde die Reinigung in der Weise ausgeführt, dass das Antimonpentachlorid zuerst mit trockenem Chlor bei etwa 60—70° gesättigt, dann das überschüssige Chlor mit einem CO_2-Strom fortgetrieben und die Flüssigkeit der fraktionierten Kristallisation unterworfen wurde.

Den dazu verwendeten Apparat zeigt Fig. 1. Er war ganz aus Glas angefertigt und die verschiedenen Teile waren entweder zusammengeschmolzen oder mittels Schliffe verbunden. Das Antimonpentachlorid war in dem Gefäss links eingeführt, das mit einem Thermometer in $^1/_{20}$ Grad und einem Glasrührer versehen war und am Boden ein zweimal in U-Form gebogenes Rohr trug, dessen gekrümmtes Ende zum Einleiten von Clor und CO_2 diente und dann die Flüssigkeit bis auf einige Tropfen abzuhebern erlaubte. Eine zweite seitliche Röhre *a* bildet den Ausgang zur Atmosphäre. Die Dichtung der Hähne und Schliffe wurde mit zerflossener P_2O_5 bewirkt und die Öffnungen *a b* und *d* waren mit einer Waschflasche mit Schwefelsäure und Kalilauge verbunden zur Absorption des entwickelten Chlors und der Luftfeuchtigkeit.

Das Chlor wurde in den Kolben mittels MnO_2 und konzentrierter Salzsäure dargestellt und der Strom durch mässige Erhitzung reguliert. Das Gas wurde zunächst mit Wasser gewaschen, dann mit konzentrierter

Schwefelsäure und P_2O_5 getrocknet und im nächsten Gefäss, das in ein Bad von Petroläther und fester CO_2 eingetaucht war, auf -40^0 abgekühlt und kondensiert. Die nicht verflüssigten Gase, Luft und Spuren von niedern Chloroxyden, gingen durch die Röhre *b* hinaus. Sobald sich etwa 6—8 ccm flüssiges Chlor gesammelt hatten, wurde die Gasentwicklung unterbrochen und die Flüssigkeit durch langsame Erhitzung fraktioniert. Die erste Chlorfraktion liess man durch *b* hinausgehen, dann wurde diese Öffnung zugemacht und das möglichst reine Chlor in das durch ein Wasserbad bei etwa 60—70° erhitzte Antimonpentachlorid eingeleitet. Dann liess man die Flüssigkeit bei Zimmertemperatur erkalten, während das Gefäss mit einer CO_2-Bombe durch



c verbunden war. Das CO_2 wurde durch zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und eine Röhre mit P_2O_5 geleitet. Es zeigte sich aber, dass die Trocknung nicht vollständig war, da nach einiger Zeit etwas SCl_5H_2O gebildet war, das, durch den Gasstrom mitgerissen, in dem engern untern Rohr sich ansammelte und die Öffnung verstopfte. Es war nötig, das Gas noch durch eine Waschflasche mit etwas Antimonpentachlorid zu leiten, in der Weise, dass das Durchleitungsrohr der Waschflasche nur bis dicht über die Flüssigkeitsoberfläche ging. So wurden die Bildung des Hydrats und die damit verbundenen Unannehmlichkeitkeiten vermieden. Diese ausserordentliche Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit wurde auch von Ruff[1]) beim SbF_5 beobachtet.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4320 (1906).

Nach zwei- bis dreistündigem Durchleiten von trockenem CO_2 liess man das Gefäss in ein Bad mit Eiswasser eintauchen, ohne den CO-Strom zu unterbrechen. Die kalte und durch den Gasstrom gut gerührte Flüssigkeit wurde durch Reiben der Gefässwände mit dem Rührer leicht zum Erstarren gebracht. In allen Fällen schmolz das in der obigen Weise behandelte käufliche Produkt bei 2·4°—2·6°. Zur fraktionierten Krystallisierung liess man eine beträchtliche Menge Eisnadeln abscheiden und führte den noch flüssigen Anteil des Antimonpentachlorids in das Gefäss *b* über. Das Produkt der ersten Kristallisation schmolz fast immer bei + 2·8°; durch weitere Umkristallisierung stieg der Schmelzpunkt noch etwas höher. Der höchste beobachtete Wert war + 2·997, also praktisch 3·0°. Der Wert von Ruff 2·8° kommt diesem sehr nahe, der von Aten 4·0° ist entschieden zu hoch ausgefallen. Der von Kammerer und von Beckmann beobachtete Schmelzpunkt — 6° bezieht sich auf ein Produkt, das mehr als 5% Chlor gelöst enthielt, wie weiter unten zu sehen ist.

Es wurde das spezifische Gewicht des reinen Produkts bei 20° mittels eines geschlossenen Pyknometers bestimmt und als Mittelwert (korrigiert) $d\,\frac{20}{4} = 2{\cdot}3356$ erhalten. Der von Hagen[1]) angegebene Wert $d\,20° = 2{\cdot}346$ (korrigiert auf $d\,\frac{20}{4} = 2{\cdot}3354$) und der von Ruff und Plato[2]) $d\,20° = 3{\cdot}340$ (korrigiert $d\,\frac{20}{4} = 2{\cdot}330$) stimmen mit meinem gut überein.

Die Zusammensetzung des Antimonpentachlorids wurde durch die Analyse bestätigt. Das Produkt wurde in kleinen zugeschmolzenen Kügelchen gewogen, dann in einer Weinsäurelösung auf bekanntem Volumen gelöst und das Chlor als $AgCl$ gewogen. Als Mittelwert erhielt man 59·46% Cl (berech. 59·59%).

Kryoskopische Konstante.

Zur Bestimmung der kryoskopischen Konstante diente der gewöhnliche Beckmannsche Apparat. Die Korkstopfen waren aussen paraffiniert, und die Röhre, die zur Führung des Rührers diente, hatte einen seitlichen Ansatz, durch welchen ein trockener CO_2-Strom während der ganzen Dauer des Versuchs eingeleitet wurde. Das kryoskopische Gefäss wurde vor der Einführung des Antimonpentachlorids sorgfältig

[1]) Pogg. Ann. **131**, 122 (1887).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 673 (1904).

getrocknet und mit CO_2 eingefüllt und dann mittels eines mit Glasrohr versehenen Stopfens mit dem Apparat an Stelle der Vorlage *b* verbunden.

Die verwendete Flüssigkeit wurde vor jedem Versuch frisch umkristallisiert, und dann etwa 50 g davon in das Kryoskop eingeführt. Der CO_2-Strom wurde nicht unterbrochen, und so war es möglich, die Wirkung der Feuchtigkeit während der Versuche zu vermeiden. Die Hydratbildung war ganz gering und hatte wegen der kurzen Dauer der Versuche keinen Einfluss.

Im allgemeinen zeigten die Lösungen grosse Unterkühlung und ausserdem waren die Gefriertemperaturen etwas schwankend. Die Unsicherheit betrug $\pm$ 0·005°, wurde aber durch die grossen Werte der Depressionen kompensiert, sodass der Fehler nicht höher als 1% war. Als gelöste Substanzen kamen $CHCl_3$, CCl_4 und C_2Cl_6 zur Verwendung. Die beiden letzten sind auch von Beckmann verwendet worden. Der von ihm gefundene Wert von E war 17·5.

In folgenden Tabellen sind die Resultate wiedergegeben; dabei bedeuten L das Gewicht des Lösungsmittels, g das Gewicht der gelösten Substanz, Δ die Gefrierpunkterniedrigung und E die aus der Formel $E = \frac{M \cdot L \cdot \Delta}{g \cdot 1000}$ berechneten Konstanten.

Tabelle 2.

Gelöst CCl_4, von Kahlbaum, getrocknet und zweimal P_2O_5 destilliert. Die Hauptfraktion ging bei 74·2—74·5° und 715·1 mm über.

L	g	g%	Δ	E
50·18	0·2284	0·4541	0·545°	18·4
50·18	0·4620	0·9208	1·065	17·7
50·18	0·7392	1·473	1·715	17·9
50·18	0·9432	1·878	2·215	18·1
68·35	0·3391	0·4947	0·561	17·5
68·35	0·6911	1·0087	1·211	18·5
68·35	1·3093	1·9093	2·257	18·2
68·35	1·5657	2·258	2·671	18·0
				Mittel 18·0

Tabelle 3.

Gelöst $CHCl_3$, von Merck über P_2O_5 destilliert. Die Hauptfraktion ging bei 58·3—58·4° und 705·8 mm über.

L	g	g%	Δ	E
62·12	0·2066	0·3327	0·530	19·02
62·12	0·4408	0·7097	1·10	18·51
62·12	0·7372	1·883	1·80	18·1
				Mittel 18·54

Tabelle 4.

Gelöst C_2Cl_6 von Kahlbaum.

L	g	$g\%$	Δ	E
45·95	0·6114	1·330	1·055°	18·77
45·95	0·9538	2·075	1·660	18·93
45·95	1·3138	2·860	2·257	18·70
45·95	1·5584	3·391	2·670	18·78
			Mittel	18·79

Als endgültigen Mittelwert erhält man $E = 18{\cdot}5$. Daraus berechnet sich die latente Schmelzwärme zu

$$w = \frac{1{\cdot}985 \cdot 276^2}{18500} = 8{\cdot}17 \text{ kal.}$$

Kryoskopie in Antimonpentachlorid.

Es wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, um das Verhalten des Antimonpentachlorids als Lösungsmittel zu prüfen. Einige der verwendeten Substanzen sind schon von anderer Seite untersucht worden; da aber zweifellos das Antimonpentachlorid nicht chlorfrei war, so schien es wünschenswert, die Versuche zu wiederholen.

Die Flüssigkeiten wurden in Glaskügelchen eingefüllt und gewogen, die festen Substanzen wurden in Glasröhrchen mit eingeschliffenem Stöpsel gebracht und gewogen. Die Versuche mit Chlorgas waren etwas anders angestellt; das Kryoskop war mit einem bis zum Boden reichenden Glasrohr mit einem Hahn neben dem Thermometer versehen. Durch dieses wurde das Chlor in die Flüssigkeit eingeleitet, dann das Rohr über die Flüssigkeit hinaufgeschoben und das nicht gelöste Chlor mittels CO_2 fortgetrieben. Die Menge des gelösten Gases wurde durch Wägen der ganzen Apparatur vor und nach dem Versuche ermittelt.

Tabelle 5.

Gelöst Chlor. Das Antimonpentachlorid schmolz bei 2·92. Thermometer in 0·05° geteilt.

L	g	$g\%$	Δ	M
49·69	0·2935	0·5907	1·44°	75·9
49·69	1·2241	2·4634	6·17	73·8
48·39	0·5272	1·0895	2·63	76·4
48·39	0·6629	1 3700	3·20	79·2
48·39	0·8829	1·8247	4·48	75·3
48·39	1·0974	2·3210	5·58	76·9
			Mittel	76·3

Das Chlor zeigt sich als monomolares Cl_2 gelöst. Der Mittelwert fällt etwas zu hoch wegen der Schwierigkeit, das nichtgelöste Chlor vollständig zu vertreiben. So werden die g-Werte, und damit auch die M-Werte etwas zu hoch.

Tabelle 6.

Gelöst Brom von Kahlbaum, über P_2O_5 destilliert. Die Hauptfraktion ging bei 56·4° und 705 mm über. Gefrierpunkt des Antimonpentachlorids 2·965°.

L	g	g %	Δ	M
55·07	0·5662	1·0385	1·262°	150·8
55·07	1·2806	2·3264	2·745	156·8
55·07	2·0454	3·7155	4·275	160·8
			Mittel	156·1

Die Lösungen waren dunkelrot gefärbt. Das Brom ist monomolar ($Br_2 = 159·8$) gelöst, was mit den Angaben von O. Ruff in Übereinstimmung steht.

Tabelle 7.

Gelöst Jod von Kahlbaum, zweimal sublimiert. Schmelzpunkt des Antimonpentachlorids 285°.

L	g	g %	Δ	M
60·97	0·1800	0·295	0·602°	90·7
60·97	0·5032	0·825	1·650	92·5
60·97	0·6776	1·114	2·215	93·0
60·97	0·9850	1·632	—	—

Die Lösungen zeigten dunkle rotbraune Farbe. Das Jod wird in der Kälte schwer löslich; es ist nötig, die Lösungen bis etwa 35—40° zu erhitzen. In der letzten Konzentration konnte man den Schmelzpunkt nicht mehr bestimmen, weil in der Kälte eine Kristallabscheidung eintritt. Die abnormen M-Werte deuten auf eine chemische Reaktion zwischen Jod und Antimonpentachlorid hin; wird Jod in grösserer Menge (bis etwa 8—10 %) bei 50—60° in Antimonpentachlorid gelöst, so tritt in der Kälte reichliche Abscheidung ziemlich grosser, gutgebildeter, prismatischer Kristalle ein, die sehr glänzend und schwarz gefärbt scheinen. Sie wurden unter Anwendung einer Saugpumpe und in CO_2-Atmosphäre gesammelt und abfiltriert. Sie sind in CCl_4 und $CHCl_3$ leicht löslich und rauchen an der Luft stark. Im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure werden sie bald zersetzt unter Abgabe braunvioletter Dämpfe, in zugeschmolzener, mit CO_2 gefüllter Röhre sind sie beständig. Wird die zugefügte Jodmenge grösser als 1 Mol zu 5 Mol Antimonpentachlorid, so scheiden sich neben den grossen schwarzen auch sehr kleine helle Kristalle von Antimontrichlorid ab.

Zur Analyse wurden die trockenen mit CCl_4 gewaschenen Kristalle in einer gemessenen Menge normaler Salzsäure aufgelöst und dann mit einer wässerigen Weinsäurelösung verdünnt. Das Antimon wurde als SC_2S_3, das Chlor nach Forttreiben des Jods durch Sieden mit Kaliumnitrat und Schwefelsäure als $AgCl$ gewogen. Das Jod wurde neben Chlor in der ursprünglichen Lösung mit $AgNO_3$ gefällt und als Differenz berechnet. Die mit verschiedenen Proben der Kristalle erhaltenen Zahlen sind in keiner Weise übereinstimmend, wie im folgenden zu sehen ist:

Prozent	I	II	III
Chlor	37·14	40·46	42·13
Jod	46·03	41·43	34·38
Antimon	17·10	17·50	22·02

Sollte sich irgendeine definierte Verbindung gebildet haben, so muss sie äusserst zersetzlich sein. Wahrscheinlicher ist die Bildung isomorpher Mischungen von $SbCl_5$ und ICl, was in Übereinstimmung mit den abnormen Gefrierdepressionen steht, die auf die Anwesenheit zahlreicher Moleküle deuten. Bestätigt ist nur die Bildung von ICl und $SbCl_3$.

In einer Arbeit über die Verbindungen von $SbCl_5$ mit SbF_5 bespricht O. Ruff[1]) die Affinität des $SbCl_5$ und nimmt an: „bei der Reaktion zwischen I und $SbCl_5$ bildet sich zunächst eine wenig beständige Verbindung, aus der schliesslich unter Rückbildung von $SbCl_5$ ein Antimonpentachlorid—Jodchlorid etwa der Zusammensetzung $SbCl_5$ $3(ICl)$ und ein unbeständiges Antimonchlorojodid, bzw. Antimontrichlorid und ICl hervorgehen". Um weitere Gesichtspunkte über die Jodwirkung zu erhalten, wurden noch Versuche mit den Jodchloriden angestellt.

Tabelle 8.

Gelöst ICl von Kahlbaum. Schmelzpunkt des Antimonpentachlorids 2·82°.

L	g	g %	Δ	M
49·88	0·3698	0·7423	0·798°	173
49·88	0·7118	1·427	1·456	181·3
49·88	0·8832	1·7706	1·776	184·4
			Mittel	179·5

Die Lösungen waren rotbraun gefärbt und mit denen des Jods sehr ähnlich. Das ICl ist schwer löslich und zeigt sich monomolar ($ICl = 162·4$). Es ist also keine Andeutung einer Komplexbildung mit dem $SbCl_5$ da.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4021 (1909).

Tabelle 9.

Gelöst ICl_3 von Kahlbaum. Schmelzpunkt des Antimonpentachlorids 2·93°.

L	g	g %	Δ	M
68·35	0·1876	0·2745	0·010°	163·4
68·35	0·3116	0·4559	0·545	154·8
68·35	0·4990	nicht ganz löslich		

Die Lösungen zeigten hellrotbraune Farbe; das ICl_3 ist schwer löslich. Es war nötig, mässig zu erwärmen, aber dabei war Chlorgeruch deutlich zu merken. Die erhaltenen M-Werte sind etwa $^2/_3$ des theoretischen; es ist danach eine Dissociation $ICl_3 = ICl + Cl_2$ wahrscheinlich[1]). Die Lösungen waren ganz durchsichtig und wurden dunkler beim Erhitzen.

Tabelle 10.

Gelöst $SnCl_4$ von Merck, fraktioniert. Die Hauptfraktion ging bei 111·0° und 703 mm über. Schmelzpunkt des Antimonpentachlorids 2·77°.

L	g	g %	Δ	M
54·0	0·3078	0·5700	0·400°	263·6
54·0	0·7536	1·3956	0·990	260·7
54·0	1·0418	1·9295	1·340	266·0
54·0	1·4136	2·6178	1·790	270·6
			Mittel	265·2

Das Zinntetrachlorid verhält sich ganz normal ($SnCl_4 = 260·8$).

Tabelle 11.

Gelöst $SnBr_4$, aus den Elementen nach der Methode von Lorenz direkt dargestellt, durch Destillation gereinigt. Die verwendete Fraktion schmolz bei 29·2°. Schmelzpunkt des Antimonpentachlorids 2·90°.

L	g	g %	Δ	M
51·55	0·3876	0·7519	1·550°	89·7
51·55	0·8484	1·6468	3·310	92·0

Da die Gefrierernedrigungen so gross waren, konnte man nicht bis zu höhern Konzentrationen gehen. Die Lösungen waren rotbraun gefärbt, identisch mit den Bromlösungen; die M-Werte, etwa $^1/_5$ des theoretischen Werts, deuten auf eine chemische Reaktion.

Werden grössere $SnBr_4$-Mengen bei mässiger Erhitzung gelöst, so tritt in der Kälte eine Kristallausscheidung ein. Die Kristalle wurden mit Hilfe der Saugpumpe in einer CO_2-Atmosphäre abfiltriert, in Weinsäurelösung gelöst und analysiert. Die Analyse ergab:

[1]) Siehe Bruner und Galecki, Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 549 (1913). Ähnliches Verhalten des ICl_3 in $C_6H_5NO_2$. $M = 182 - 179$.

		Berechnet für $SbCl_3$
Sb	52·35 %	53·07 %
Cl	47·65 „	46·93 „

In den mässig konzentrierten Lösungen von $SnBr_4$ (etwa 5 bis 6 %) tritt eine Ausscheidung von $SbCl_3$ ein. Wird durch die abfiltrierte rotbraune Flüssigkeit ein trockener CO_2-Strom durchgeleitet, so wird die Flüssigkeit unter Entwicklung von Bromdampf fast gelb. Die Reaktion lässt sich mit der Gleichung:

$$SnBr_4 + 2\,SbCl_5 = SnCl_4 + 2\,SbCl_3 + 2\,Br_2$$

ausdrücken. Die Bildung von $SbBrCl_3$ als Zwischenstufe ist nicht ausgeschlossen.

Tabelle 12.

Gelöst SnI_4 von Kahlbaum. Die Auflösung erfolgt ziemlich leicht und unter Wärmeentwicklung. Schmelzpunkt des Antimonpentachlorids 2·84°.

L	*g*	*g* %	*Δ*	*M*
57·45	0·2736	0·5025	1·18°	78·9
57·45	0·6800	1·2488	2·82	82
57·45	0·7218	1·6050	—	—

Bei der letzten Konzentration konnte man, nachdem das $SbCl_5$ wieder flüssig geworden war, die Anwesenheit von glänzenden Kristallblättchen bemerken, die beim Erhitzen mit der Hand nicht verschwanden. Die Erscheinung war ganz analog wie in den Jodlösungen, und die Farbe war auch mit dieser sehr ähnlich. Beim Hinzufügen einer grossen Menge SnI_4 trat eine heftige Reaktion unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und Bildung von violetten Dämpfen ein. Beim Erkalten schied sich eine Kristallmasse ab, wobei neben grossen, schwarzen, prismatischen Kristallen noch kleine weisse zu bemerken waren. Die abnorm kleinen Werte von *M* deuten auf eine komplizierte chemische Reaktion hin.

Die Lösungen von SnI_4 in $SbCl_5$ sind auch von Beckmann untersucht worden. Er fand als Mittelwert $M = 220$ und arbeitete bis zu der Konzentration 3·96 %, ohne Kristallausscheidung zu merken. Der Unterschied gegen meine Resultate lässt sich gut dadurch erklären, dass das von Beckmann verwendete $SbCl_5$ etwa 5 bis 6 % Chlor enthielt, und die Reaktion zwischen diesem und dem SnI_4 stattfand, so dass die Menge des zersetzten $SbCl_5$ sehr gering war und die Löslichkeit grösser sein konnte.

Die Lösungen waren hellgelb gefärbt, und es war nötig, bei jedem Zusatz die Lösung mässig zu erhitzen. Die erhaltenen, etwas zu hohen

Tabelle 13.

Gelöst $SbCl_3$, von Merck fraktioniert. Schmelzpunkt des Antimonpentachlorids 2·80°.

L	g	g %	Δ	M
43·39	0·7314	1·685	1·130°	276
43·39	0·9532	2·197	1·450	280
43·39	1·1480	2·646	1·710	286
43·39	1·9440	4·480	Kristallausscheidung, die bei + 13·1° verschwand	
78·00	1·2912	1·655	1·096°	279
78·00	1·7432	2·238	1·557	266
78·00	2·1900	2·817	1·785	292
78·00	3·4856	4·669	Kristallausscheidung, die bei + 11·5° verschwand	

M-Werte zeigen das $SbCl_3$ als monomolar gelöst. In der schon mehrmals zitierten Arbeit von Beckmann wird vom Verfasser angegeben, dass in Antimonpentachlorid gelöster Antimontrichlorid Erhöhungen des Erstarrungspunkts bewirkte. Dieses Verhalten lässt sich ebenso wie früher das des SnI_4 erklären, da das von Beckmann verwendete $SbCl_5$ chlorhaltig war und beim Auflösen das $SbCl_3$ mit dem Chlor in der Kälte sich verband nach der Gleichung:

$$SbCl_3 + Cl_2 \rightarrow SbCl_5,$$

wonach der Erstarrungspunkt steigen musste.

Wird die Lösung des $SbCl_3$ etwa 4·5 %, so bleiben nach dem Auftauchen des Lösungsmittels kleine weisse Kriställchen von $SbCl_3$, die beim Erhitzen mit der Hand wieder verschwinden. Die Löslichkeit des Trichlorids ist beschränkt, und wie neulich Aten[1]) gezeigt hat, scheiden sich aus den Gemischen von $SbCl_3 + SbCl_5$ immer in der Kälte Kristalle von $SbCl_3$ ab, nicht aber das hypothetische $SbCl_4$, das sehr endothermisch sein soll und bis jetzt nur als Doppelsalz bekannt ist, was in Übereinstimmung mit meinem Resultate steht.

Tabelle 14.

Gelöst CrO_3 von Merck, über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

L	g	g %	Δ	M
46·65	0·1162	0·2724	0·435°	115·8
46·65	0·2016	0·4127	0·760	115·0

Das Produkt ist schwer löslich und zeigt sich nahezu monomolar. Die Lösungen waren schön rot gefärbt, nach einiger Zeit wurden sie

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 68, 39 (1910).

trübe, wahrscheinlich durch die Feuchtigkeitswirkung und eine damit verbundene chemische Reaktion. Es wurde die Beobachtung gemacht, dass nicht ganz trockenes CrO_3 leichter löslich war als das trockene; beim Erhitzen trat Entwicklung von Chlor neben Chromylchloriddämpfen ein und die Flüssigkeit war grün gefärbt.

Tabelle 15.

Gelöst $AuCl_3$. Schmelzpunkt des Antimonpentachlorids 2.80°.

L	g	g %	Δ	M
58·75	0·0836	0·1423	0·160°	164·6
58·75	0·2106	0·3585	0·295	225
48·85	0·1814	0·3714	0·260	264
48·85	0·3518	0·7207	0·430	unvollständig gelöst

Das wasserfreie $AuCl_3$ wurde nach einer der von Lindet[1]) ähnlichen Methode dargestellt. Etwa 2·5 g dünner Golddraht von Heraeus wurde in kleinen Stücken in einem geräumigen Reagensglas mit 15 g $SbCl_5$ gebracht, bis zum Sieden erhitzt unter Durchleiten eines trockenen Chlorstroms, bis der Golddraht sich völlig aufgelöst hatte. Beim Erkalten scheiden sich reichliche dunkelrote nadelförmige Kristalle von $AuCl_3$ ab. Diese wurden mit der Saugpumpe in CO_2-Atmosphäre abfiltriert, mit CCl_4 gewaschen, bei 100° getrocknet und dann im Exsikkator über P_2O_5 aufbewahrt.

Das so erhaltene Goldchlorid war in $SbCl_5$ schwer löslich, bei jedem Zusatz war es nötig, auf etwa 35—40° zu erhitzen und gleichzeitig kräftig zu schütteln. Die bei Zimmertemperatur gesättigte Flüssigkeit erstarrte bei 2·37° und enthielt etwa 0·68 % $AuCl_3$. Nach den Angaben von Lindet ist die Löslichkeit des $AuCl_5$ der des $AuCl_3$ ähnlich, also etwa 2·3 % bei 15°; das bezieht sich aber wohl auf chlorhaltigen $SbCl_5$.

Die erhaltenen M-Werte deuten auf chemische Dissociation hin nach der Gleichung:

$$AuCl_3 \rightarrow AuCl + Cl_2.$$

Doppelsalze werden nicht gebildet, wie schon Lindet bemerkte.

Tabelle 16.

Gelöst CrO_2Cl_2, destilliert

L	g	g %	Δ	M
56·77	0·2246	0·3956	0·340°	215
56·77	0·4408	0·7766	0·710	202
56·77	0·6212	1·0940	1·050	193

[1]) Ann. Chim. Phys. [6] **11**, 215 (1886).

Das bei dieser Versuchsreihe gebrauchte Antimonpentachlorid erstarrte bei 1·15, und darf deswegen nicht als einwandsfrei betrachtet werden. Die Lösungen waren schön rubinrot gefärbt, wurden aber nach einigen Stunden trübe unter Abscheidung eines grauvioletten Niederschlags, und die Flüssigkeit wurde grünlich. Der Niederschlag wurde mit Hilfe der Saugpumpe in einer trockenen CO_2-Atmosphäre abfiltriert, mit CCl_4 einige Male gewaschen und bei 100° getrocknet; er war sehr zähe und gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich, löste sich unter Zischen in Weinsäurelösung und die Flüssigkeit zeigte schön grüne Farbe. *Cl* und *Sb* wurden wie oben angegeben bestimmt, und das *Cr* als Cr_2O_3 gewogen, nachdem die Flüssigkeit mit konzentrierter SO_4H_2 zur Zerstörung der Weinsäure eingedampft war. Die Analyse ergab:

Cl	54·4—54·6 %
Sb	34·9—35·7 „
Cr	6·7— 6·2 „

Die übrigen 4 % waren wahrscheinlich als *O* vorhanden. Nach dieser Zusammensetzung lässt sich keine bekannte Formel aufstellen. Es handelt sich wahrscheinlich um ein Gemisch von $SbCl_5 . CrCl_3$ und $SbCl_3$. Die Anwesenheit von Chromsalz ist ohne Zweifel bestätigt worden, Chromsäure war aber nicht vorhanden.

Wirkung des Antimonpentachlorids auf andere Elemente und Verbindungen.

Setzt man einige KI-Kristalle zu ein wenig $SbCl_5$, so bildet sich sofort auf jenen ein brauner Überzug, der in der Hitze noch dunkler wird. Nach Abgiessen der Flüssigkeit werden die Kristalle mit CCl_4 gewaschen, ohne dies zu färben. Werden die Kristalle zerstossen, so zeigt sich die braune Farbe gleichmässig in der ganzen Masse. Bei Behandlung mit Wasser tritt sofort eine auf gewöhnlichem Wege leicht erkennbare Jodabscheidung ein. Antimon wurde auch in der Flüssigkeit nachgewiesen.

Die Wirkung des $SbCl_5$ auf Alkalijodide ist schon zum Teil von P. Fireman und E. G. Portner[1]) untersucht worden. Wird nach diesen Forschern das Antimonpentachlorid mit Jodkalium in zugeschmolzenem Rohr auf 120—140° erhitzt, so bildet sich instabiles Antimonpentajodid, das sich sofort unter Jodabscheidung zersetzt. Meiner Ansicht

[1]) Journ. of phys. chem. 8, 500 (1904).

nach bildet sich in obiger Reaktion Jodmonochlorid, das mit dem überschüssigen Jodkalium zu Doppelsalzen sich verbinden kann[1]).

Schwefel wird in der Kälte vom $SbCl_5$ nicht aufgelöst, wohl aber beim Erhitzen unter Bildung einer braunroten Flüssigkeit, aus der in der Kälte reichliche Kristalle von $SCl_4 . SbCl_5$ und $SbCl_3$ sich abscheiden.

Selen wird bei mässiger Erhitzung vom $SbCl_5$ leicht aufgenommen, die Flüssigkeit zeigt zuerst rote Farbe und wird dann farblos; in der Kälte bilden sich farblose Kristallnadeln von $SbCl_5 . SeCl_4$. Tellur wird auch von mässig warmem $SbCl_5$ aufgelöst; aus der farblosen Lösung scheiden sich in der Kälte kleine farblose Tafeln ab, wahrscheinlich aus $SbCl_5 . TeCl_4$.

Goldmetall wird von $SbCl_5$ in der Hitze leicht gelöst. Beim Erkalten tritt eine Kristallausscheidung ein; die hellroten Kristalle, mit $CHCl_3$ gewaschen, lassen als Rückstand braunrote Nadeln aus $AuCl_3$. Die Reaktion ist schon von Lindet[2]) studiert worden. Platin wird vom Antimonpentachlorid auch in der Hitze sehr wenig angegriffen.

Aluminiumchlorid wird weder von kaltem noch von heissem Antimonpentachlorid gelöst.

Sublimiertes Eisenchlorid wird in der Kälte gar nicht gelöst. Beim Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit braun und bildet sich gleichzeitig eine winzige Menge eines roten Sublimats.

Molargrösse des gelösten Antimonpentachlorids.

Aus den oben angegebenen Zahlen der kryoskopischen Konstante ergibt sich, dass CCl_4 und $CHCl_3$ von $SbCl_5$ nicht angegriffen werden. Da ausserdem beide Flüssigkeiten einen niedern Siedepunkt besitzen, so können sie als Lösungsmittel mit Vorteil verwendet werden. Die damit ausgeführten ebullioskopischen Versuche waren auch von Interesse, weil sie über die angebliche Dissociation des $SbCl_5$ bei gewöhnlicher Temperatur Aufklärung bringen konnten.

In der Literatur sind nur Molargewichtsbestimmungen vom $SbCl_5$ in Phosgen[3]) zu finden. Die erhaltenen Werte (im Mittel $M = 318$) lassen nichts Besonderes ersehen. Es ist aber aus den oben angeführten Gründen zweifelhaft, ob das verwendete $SbCl_5$ rein genug war.

Ich gebrauchte ein Ebullioskop mit elektrischer Heizung, das dem

[1]) Siehe Lehner, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 737 (1908).
[2]) Compt. rend. **101**, 1444 (1886).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **55**, 377 (1907).

von Beckmann und Liesche[1]) neulich beschriebenen nachgebildet war. Die Öffnungen des Apparats gegen die Atmosphäre waren mittels P_2O_5 geschützt; erhitzt wurde mit einem Strom von 40 Volt und 1·5 Amp., der innerhalb $\pm$ 0·01 Amp. konstant gehalten wurde. Um die Wirkung der fraktionierten Destillation zu vermeiden, und zugleich zur Ausschliessung der Luftfeuchtigkeit, wurde vor dem Anfang jeder Versuchsreihe ein Teil des Lösungsmittels in der von Beckmann[2]) empfohlenen Weise abdestilliert.

Das gereinigte $SbCl_5$ schmolz bei + 2·95° und wurde in kleine Glaskügelchen eingefüllt und gewogen, deren Spitzen vor der Einführung im Apparat zerbrochen wurden. Bei der Berechnung der M-Werte sind die gewöhnlich angenommenen Konstanten für CCl_4 und $CHCl_3$ nicht benutzt, da diese auf gewöhnlichen Druck von 760 mm bezogen sind und die durchschnittliche Barometerhöhe in Madrid 700—710 mm beträgt. Diese Differenz ist von Einfluss auf die K-Werte, wie schon Drucker[3]) und dann Beckmann und Liesche[4]) gezeigt haben. Angenommen wurde für CCl_4 der von mir experimentell bestimmte Wert $K = 4·7$ [5]) und für $CHCl_3$ wurde $K = 3·82$ aus den Zahlen von Drucker und Beckmann extrapoliert.

Tabelle 17.

Lösungsmittel $CHCl_3$, über P_2O_5 destilliert; die Hauptfraktion ging bei 58·8° und 707·7 mm über. $M = 297·5$.

L	g	g %	Δ	M
27·09	0·2544	0·9118	0·186°	187·3
27·09	0·4362	1·5577	0·281	211·8
27·09	0·6382	2·2875	0·386	226·4
27·09	0·9088	3·2574	0·500	248·9
27·09	1·1482	4·1155	0·576	272·9
27·09	1·4028	5·0280	0·674	285·0

Tabelle 18.

Lösungsmittel CCl_4, über P_2O_5 destilliert; die Hauptfraktion ging bei 73·9° und 703 mm über.

L	g	g %	Δ	M
33·81	0·2188	0·6472	0·135°	225·3
33·81	0·4472	1·3505	0·245	253·7
33·81	0·5648	1·6705	0·304	258·3

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 25 (1914).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 731 (1912); **88**, 24 (1914).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 612 (1910).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 23 (1914).
[5]) An. Soc. Esp. Fis. y Quim. **10**, 30 (1912).

Tabelle 18 (Fortsetzung).

L	g	g %	Δ	M
33·81	0·6824	2·0184	0·363	261·0
33·81	0·8380	2·4785	0·440	264·7
33·81	0·9378	2·7737	0·485	268·8

Das Verhalten ist in beiden Lösungsmitteln ähnlich. Chemische Reaktion und Mitverflüchtigung des $SbCl_5$ sind nicht vorhanden und die M-Werte werden nahezu normal bei den höhern Konzentrationen (4 % und noch höher). In den verdünnteren Lösungen ist eine Dissociation $SbCl_5 \rightarrow SbCl_3 + Cl_2$ wahrscheinlich.

Die $CHCl_3$-Lösungen zeigten im Anfang eine orangegelbe Farbe, die bei zunehmender Konzentration nicht tiefer wurde. Die Lösungen in CCl_4 waren blassgelb gefärbt.

Die Schmelzkurve des Systems $SbCl_5 + SbCl_3$.

In einer schon oben zitierten Arbeit von A. H. W. Aten[1]) ist die Schmelzkurve des Systems $SbCl_5 + SbCl_3$ experimentell und theoretisch eingehend studiert. Aus den erhaltenen Zahlen lässt sich folgern, dass eine endothermische Verbindung $SbCl_4$ zwischen 0 und 70° in der Flüssigkeit nicht vorhanden ist, und dass das System dem einfachsten Falle binärer Systeme entspricht. Die im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit ausgeschiedenen Kristalle bestanden aus $SbCl_3$, das etwa 4 % $SbCl_5$ als Verunreinigung zurückhielt. Da aber Aten zwischen 0 und 10 Mol-% $SbCl_3$ nur eine Konzentration untersucht hat, so schien es mir der Mühe wert, die Zahlen aus der Tabelle 12 umzurechnen. In folgender Tabelle stehen unter t die Schmelztemperatur, und c_1 und c_2 die $SbCl_3$-Menge in Mol ausgedrückt und auf 100 g, bzw. auf 100 Mol Lösung bezogen.

Tabelle 19.

$SbCl_3$ g %	t	c_1	c_2
0	2·80°	—	—
1·655	2·70	0·0730	2·13
1·685	1·67	0·0744	2·16
2·197	1·35	0·0969	2·82
2·238	1·24	0·0988	2·85
2·646	1·09	0·1167	3·36
2·817	1·01	0·1243	3·57
4·469	11·5	0·1967	5·54
4·480	13·1	0·1977	5·55

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 39 (1910).

Werden diese Zahlen graphisch aufgetragen, so bekommt man eine Kurve, die die von Aten bestätigt, aber etwas niedriger ausfällt.

* * *

Einige Eigenschaften des $SbCl_5$ als Lösungsmittel wurden schon von Walden[1]) in seinen bekannten Arbeiten über anorganische Lösungsmittel studiert. Er bestätigte die Angaben von Bleekrode und von Hampe, dass das $SbCl_5$ analog wie das $SnCl_4$ ein Nichtleiter ist, und dass sein Lösungsvermögen für Salze sehr gering ist. Es ist also kein gutes elektrolytisches Dissociationsmittel. In SO_2 gelöst[2]), leitet es den Strom merklich, verhält sich somit wie ein wahrer Elektrolyt. Die Dielektrizitätskonstante ist von Schlundt[3]) zu 3·78 bestimmt worden. Das von mir gereinigte Produkt sowie dessen Lösungen mit *I*, *ICl* und CrO_3 zeigten keine merkliche Leitfähigkeit. Die meisten darin gelösten Substanzen zeigten sich als monomolar, mit Ausnahme von $AuCl_3$ und ICl_3, die etwas dissociiert waren. Dieses Verhalten und die Neigung zur Komplexbildung machen das $SbCl_5$ mit dem $POCl_3$ sehr ähnlich, dieses ist aber ein besseres Lösungs- und Dissociationsmittel[4]).

Die Neigung zur Komplexbildung zeigt sich bei den Chloriden der Elemente, die negativer als *Sb* sind, z. B. bei *S*, *Se*, *P*, nicht aber bei den positiven, z. B. *Au*, *Sn*.

Die chemische Affinität des $SbCl_5$ ist, wie schon von Ruff[5]) angegeben, der des Chlors ähnlich. Aus dem Verhalten gegen *Br*, *I*, $SnBr_4$ und SnI_4 lässt sich ableiten, dass sie zwischen die Affinitäten des *Cl* und des *Br* zu setzen ist. Merkwürdig ist das Verhalten des Antimonpentachlorids gegen das Chromylchlorid, beide sind starke Oxydations- und Chlorierungsmittel und wirken aufeinander unter Bildung von Chromsalz und Reduktion des $Sb^{\cdots\cdot}$ zu $Sb^{\cdots}$.

Zusammenfassung.

1. Reines $SbCl_5$ schmilzt bei $+3{\cdot}0^0$. Der in den chemischen Lehrbüchern angegebene Schmelzpunkt des $SbCl_5$ ist fehlerhaft und

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 209 (1900); **29**, 371 (1902).

[2]) Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 385 (1903).

[3]) Journ. Phys. Chem. **5**, 503 (1905).

[4]) Siehe Oddo, Rendiconti al Lincei **10**, [5] I, 452 (1901); II, 116, 207 (1901); Gazz. Chim. Ital. **31**, II, 138, 151, 158 (1901); **33**, II, 427 (1903); Oddo und Mannessier, Zeitschr. f. anorg. Chemie **73**, 259 (1912); Walden, ebenda **25**, 212 (1900); **68**, 307 (1910) und **74**, 310 (1912).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4022 (1909).

bezieht sich auf ein Produkt mit mehr als 5 % Chlor. Die Angabe, dass reines Antimonpentachlorid farblos sei, ist auch unrichtig, da das Produkt immer citronengelb ist.

2. Die kryoskopische Konstante des reinen $SbCl_5$ ist zu $E = 18{\cdot}5$ bestimmt worden. Der von Beckmann erhaltene Wert $E = 17{\cdot}5$ entspricht dem chlorhaltigen Produkt. Aus dem neuen Werte lässt sich die Schmelzwärme zu $w = 8{\cdot}17$ kal. berechnen.

Das spezifische Gewicht bei $\frac{20^0}{4^0}$ ist 2·3356. Die Siedekurve zwischen 9 und 90 mm wurde bestimmt.

3. Die Molargrösse der in $SbCl_5$ gelösten Körper zeigt sich normal bei Cl, Br, $SnCl_4$, $SbCl_3$, CrO_2Cl und CrO_3; ICl_3 und $AuCl_3$ werden dissociiert und beim Auflösen von I, $SnBr_4$ und SnI_4 tritt chemische Reaktion ein.

4. Die ebullioskopischen Versuche in CCl_4 und $CHCl_3$ zeigen, dass bei mässiger Konzentration das $SbCl_5$ sich normal verhält, in verdünnteren Lösungen aber dissociiert ist.

Madrid, Chemisch-physikalische Abteilung des Laboratorio de investigaciones fisicas, Juni 1914.

Die Struktur der Kapillarschicht.

Von

G. Bakker.

(Eingegangen am 2. 4. 15.)

§ 1. Der Radius der Wirkungssphäre.

Die grosse Unordnung in der Bewegung und Stelle der Molekeln in einer nichtkristallinischen Flüssigkeit, Dampf und Kapillarschicht macht es möglich aber auch notwendig, den Stoff durch ein stetig ausgedehntes Agens zu ersetzen. Wir führen als Potentialfunktion der Attraktionskräfte zwischen den Elementen dieses Agens die Funktion:

$$-f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r} \qquad (1)$$

ein; λ bedeutet eine ganz kleine Strecke[1]). Die Einführung der Potentialfunktion (1) geschieht aus vier Gründen[2]):

I. Der Gradient der Dichte des Agens, das für die Kapillarschicht substituiert werden muss, ist für diese Potentialfunktion immer endlich (van der Waals).

II. Sie ist die einzige Funktion, wofür die Attraktion einer homogenen Kugel auf einem äussern Massepunkt eine stetig abnehmende Funktion des Abstands zwischen Massepunkt und Kugelzentrum ist.

III. Die Spannungen (Kohäsionen) des Agens können ähnlich wie für das Medium in der Maxwellschen Theorie der Elektrizität und des Magnetismus durch Oberflächenintegrale angegeben werden.

IV. Die Koeffizienten der Ausdrücke für die Kohäsion des homogenen Agens nach Laplace, Gauss und Poisson erhalten denselben Wert.

Bakker.

Berechnen wir nun erstens das Potential im Innern des homogenen Agens konstanter Dichte. Zerteilen wir hierzu den Raum rings um den

[1]) Wir wollen zeigen, dass λ von der Ordnung des mittlern Abstands zwischen zwei Flüssigkeitsmolekeln ist.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 12 (1914).

betrachteten Punkt in kugelschalförmige Schichten mit einer Dicke λ, so sind die Radien dieser Schalen nach obigen bzw. λ, 2λ, 3λ usw.; die Beiträge dieser Kugelschalen zum Wert des Potentials verhalten sich kraft (1) wie:

$$e^{-1},\ 2e^{-2},\ 3e^{-3} \text{ usw.},$$

d. h. wie die Zahlen:

367·88, 270·68, 149·34, 63·26, 33·04, 14·87, 6·35, 2·68 usw.

Bei Benutzung von bzw. 1, 2, 3 ... 8 solcher kugelschalförmiger Schichten bringen wir also Quantitäten potentieller Energie in Rechnung, die sich verhalten wie:

367·88, 638·56, 787·90, 851·06, 884·2, 899·07, 905·42, 908·1 usw.

Praktisch brauchen wir also nicht weiter zu gehen als bis sechs oder sieben Schichten mit Dicke λ, denn was weiter zugefügt wird, ist weniger als 1 % von dem Ganzen. Wir bringen das zum Ausdruck, wenn wir sagen: der Radius der Wirkungssphäre der Attraktionskräfte ist 6λ bis 7λ. In meiner vorhergehenden Arbeit[1]) fand ich bei tiefen Temperaturen für die Dicke der Kapillarschicht ebenso 6λ bis 7λ. Die Dicke der Kapillarschicht fanden wir also gehöriger Weise von derselben Grössenordnung als die des hier eingeführten Radius der Wirkungssphäre.

In der Kapillarschicht denken wir uns, wie in meinen vorhergehenden Arbeiten, eine Ebene der Oberfläche der Kapillarschicht parallel, derart, dass, wenn die Kapillarschicht weggenommen würde und die homogenen Phasen der Flüssigkeit bzw. des Dampfes bis zu dieser Ebene fortgesetzt würden, die Quantität der Materie sich nicht änderte. Wir nennen diese Ebene die Oberfläche der Flüssigkeit und begrenzen weiter die Kapillarschicht durch zwei Ebenen auf beiden Seiten dieser Teilfläche und auf gleiche Abstände. Auf diese Weise teilt unsere Teilfläche die Kapillarschicht in zwei gleiche Volumteile, und wenn ϱ_1 und ϱ_2 die Densitäten der Flüssigkeit bzw. des Dampfes darstellen, so haben wir für die mittlere Densität der Kapillarschicht:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 13 (1914). Dass der hier eingeführte Radius der Wirkungssphäre von derselben Grössenordnung wird wie die Dicke ζ der Kapillarschicht, sehen wir unmittelbar, wenn wir den loc. cit. benutzten Ausdruck für die Oberflächenspannung H wie folgt schreiben:

$$H = \pi f \lambda^2 (\varrho_1 - \varrho_2) \left\{ (\zeta + \lambda) e^{-\frac{\zeta}{\lambda}} \varrho_1 - \lambda \varrho_2 - \lambda \int_{\frac{\zeta}{\lambda}}^{0} \varrho x e^{-x} dx \right\}.$$

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}.$$

Wir haben das zum Ausdruck gebracht, indem wir sagten: die Kapillarschicht hat sich geformt aus den homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf) ohne Volum- und Masseänderung.

Wenn der Übergang zwischen Flüssigkeit und Dampf unstetig wäre, so würden die Ausdrücke für die Oberflächenspannung H und für den Molekulardruck K bzw.:

$$H = \pi f \lambda^3 (\varrho_1 - \varrho_2)^2 \quad \text{und} \quad K = 2\pi f \lambda^2 (\varrho_1^2 - \varrho_2^2),$$

also:

$$\lambda = \frac{2H}{K} \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{\varrho_1 - \varrho_2}.$$

Nun fand ich in meiner vorhergehenden Arbeit, dass wenigstens bei tiefen Temperaturen die Oberflächenspannung bei stetigem Übergang von derselben Grössenordnung bleibt wie bei unstetigem Übergang[1]), während selbstverständlich K unabhängig von den Eigenschaften der Kapillarschicht ist[2]). Wenn H den wirklichen Wert der Oberflächenspannung darstellt, so haben wir also bei tiefen Temperaturen noch immer für die Grössenordnung von λ:

$$\lambda = \frac{2H}{K},$$

und das ist eine Strecke von der Grössenordnung des mittleren Abstands zwischen zwei Flüssigkeitsmolekeln. Wir finden deshalb als Radius der Wirkungssphäre der Attraktionskräfte der Raumelemente des substituierten Agens eine Strecke von der Ordnung von 6 â 7 mittleren Abständen der Flüssigkeitsmolekeln; ebenso für die Dicke der Kapillarschicht. Da aber bei tiefen Temperaturen der Dampf nicht wesentlich zur Formung der Kapillarschicht beiträgt, können wir schliessen, dass bei tiefen Temperaturen die Kapillarschicht durch drei bis vier Molekelschichten gebildet wird. Der Radius der Wirkungssphäre umfasst aber sechs bis sieben Molekelabstände der Flüssigkeit. Thermodynamisch wollen wir nun weiter die Struktur der Kapillarschicht vom Schmelzpunkt bis zu der kritischen Temperatur verfolgen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 19 (1914). Ist H' der theoretische Wert der Oberflächenspannung für eine diskontinuierliche Übergangsschicht, so fanden wir loc. cit. (S. 19):

$$\frac{H'}{H} = \frac{15}{12} \text{ bis } \frac{17}{13}.$$

[2]) Vgl. Ann. d. Phys. [4] **17**, 488 (1905).

§ 2. Die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht bei verschiedenen Temperaturen.

Aus meinen thermodynamischen Formeln (30) und (31) in dieser Zeitschrift[1]) folgt:

$$\varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} = S\left(H - T\frac{dH}{dt}\right) + \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right)\frac{r_i}{u}. \qquad (2)$$

In dieser Relation stellen ε, S und v die Energie, Oberfläche bzw. Volumen der Kapillarschicht pro Einheit der Masse dar; ε_1 und ε_2 sind die Energie der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, r_i ist die innere Verdampfungswärme; v_1 und v_2 stellen die spezifischen Volumina der Flüssigkeit, bzw. des Dampfes dar, während: $u = v_2 - v_1$. Da wir die Teilfläche von Gibbs (vgl. oben!) derart gelegt haben, dass, wenn die Kapillarschicht weggenommen würde und die homogenen Phasen der Flüssigkeit bzw. des Dampfes bis zu dieser Ebene fortgesetzt würden, die Gesamtmasse der Materie sich nicht änderte, und weiter die Grenzflächen der Kapillarschicht auf gleiche Abstände der Teilfläche gelegt haben, so erhalten wir für die mittlere Dichte der Kapillarschicht:

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2},$$

oder für das spezifische Volumen:

$$v = \frac{2 v_1 v_2}{v_1 + v_2}. \qquad (3)$$

Ist N die Zahl der Molekeln in ein Grammmolekel und ändert sich das Molekelgewicht nicht bei der Verdampfung, so ist der mittlere Abstand zwischen zwei Molekeln der Flüssigkeit bzw. des Dampfes:

$$\sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_1}} \quad \text{und:} \quad \sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_2}},$$

wenn M das Molekulargewicht bedeutet. Wenn also die Flüssigkeit und der Dampf, bzw. n_1 und n_2 Molekelschichten zur Bildung der Kapillarschicht „beigetragen" haben, so wird die Dicke der Kapillarschicht gegeben durch den Ausdruck:

$$n_1 \sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_1}} + n_2 \sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_2}}.$$

Durch die Lage der Teilfläche von Gibbs wird aber:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 653 (1910). Vergleiche auch ebenda **86**, 139 (1913).

$$n_1 \sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_1}} = n_2 \sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_2}} \quad \text{oder:} \quad \frac{n_1}{\sqrt[3]{\varrho_1}} = \frac{n_2}{\sqrt[3]{\varrho_2}} = \frac{n_1+n_2}{\sqrt[3]{\varrho_1}+\sqrt[3]{\varrho_2}}.$$

Stellen wir die Gesamtzahl $n_1 + n_2$ der Molekelschichten der Kapillarschicht durch n dar, so erhalten wir also als Ausdruck für ihre Dicke ζ:

$$\zeta = \frac{2n}{\sqrt[3]{\varrho_1}+\sqrt[3]{\varrho_2}} \sqrt[3]{\frac{M}{N}}. \tag{4}$$

Weiter ist: $v = \zeta S$ oder: $S = \frac{v}{\zeta} = \frac{2}{(\varrho_1+\varrho_2)\zeta}$.

Deshalb: $$S = \frac{1}{n} \frac{\sqrt[3]{\varrho_1}+\sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1+\varrho_2} \sqrt[3]{\frac{N}{M}}. \tag{5}$$

Schreiben wir weiter: $$\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2}{2} - \varepsilon = \Delta\varepsilon, \tag{6}$$

so ist $\Delta\varepsilon$ die Differenz zwischen der halben Summe der Energien von Flüssigkeit und Dampf und der Energie der Kapillarschicht. (Alles pro Einheit der Masse.) Durch Substitution von (3), (4), (5) und (6) in (2) erhalten wir:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = \frac{1}{2}\frac{\varrho_1-\varrho_2}{\varrho_1+\varrho_2} - \frac{1}{n}\frac{\sqrt[3]{\varrho_1}+\sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1+\varrho_2} \sqrt[3]{\frac{N}{M}} \frac{H - T\frac{dH}{dt}}{r_i}. \tag{7}$$

Es gibt wenige Körper, wofür die Oberflächenspannung vom Schmelzpunkt bis zur kritischen Temperatur bekannt ist. Für Benzol sind die notwendigen Daten gegeben durch die Untersuchungen von Ramsay und Shields einerseits und Timberg [zwischen Schmelzpunkt (5·4°) und 70·1°] andererseits. Für 80·2° ist die Verdampfungswärme von Benzol bestimmt durch Brown (1905). Er findet $r = 94{\cdot}9$ kal. oder in Arbeitswert: $r = 94{\cdot}9 \,.\, 4{\cdot}2 \,.\, 10^7 = 398{\cdot}58 \,.\, 10^7$ erg. Für andere Temperaturen liegen keine Daten für die Verdampfungswärme vor und wollen wir also r mit Hilfe der Dampfspannungen nach Young und der Clapeyron-Clausiusschen Formel berechnen. Dazu benutzen wir für die Dampfspannung die Formel:

$$\log p_k - \log p = f\left(\frac{T_k}{T} - 1\right), \tag{8}$$

wo f als eine Temperaturfunktion betrachtet werden muss. Durch Differentiation finden wir:

$$\frac{d \text{ Nep. Log. } p}{dt} = f\frac{T_k}{T^2} - \left(\frac{T_k}{T} - 1\right)\frac{df}{dt} \tag{8a}$$

und deshalb für die molekulare Verdampfungswärme:

$$Mr = M\left\{f\frac{T_k}{T} - (T_k - T)\frac{df}{dt}\right\} pu. \tag{9}$$

Für Temperaturen, genügend entfernt von der kritischen, können wir Mpu durch RT ersetzen und erhalten in diesem Falle:

$$Mr = R\left\{fT_k - T(T_k - T)\frac{df}{dt}\right\}. \tag{9a}$$

Bei Benutzung von Brigg. Log. würden wir bei $t = 10^0$ erhalten:

$$f = \frac{T(\log p_k - \log p)}{T_k - T} = \frac{283\{\log(76 \,.\, 47{\cdot}89) - \log 4{\cdot}52\}}{278{\cdot}5} = 2{\cdot}952\,85,$$

also bei Benutzung von Nep. Log. in (8):

$$f = 6{\cdot}799\,25 \ (10^0).$$

Für $t = 20^0$ erhalten wir:

$$f = \frac{293\{\log(76 \,.\, 47{\cdot}89) - \log 7{\cdot}41\}}{268{\cdot}5} = 2{\cdot}9368, \text{ bzw. } f = 6{\cdot}7623 \ (20^0).$$

Für $t = 30^0$:

$$f = \frac{303\{\log(76 \,.\, 47{\cdot}89) - \log 11{\cdot}75\}}{258{\cdot}5} = 2{\cdot}919\,85, \text{ bzw.}$$

$$f = 6{\cdot}7232 \ (30^0).$$

Für $t = 40^0$:

$$f = \frac{313\{\log p_k - \log 18{\cdot}02\}}{248{\cdot}5} = \frac{313 \,.\, 2{\cdot}305\,303}{248{\cdot}5} = 2{\cdot}903\,65, \text{ bzw.}$$

$$f = 6{\cdot}685\,95 \ (40^0).$$

Für $t = 50^0$:

$$f = \frac{323\{\log p_k - \log 26{\cdot}83\}}{238{\cdot}5} = \frac{323 \,.\, 2{\cdot}132\,437\,7}{238{\cdot}5} = 2{\cdot}8879, \text{ bzw.}$$

$$f = 6{\cdot}6498 \ (50^0).$$

Für $t = 70^0$:

$$f = \frac{343\{3{\cdot}561\,058 - \log 54{\cdot}82\}}{218{\cdot}5} = 2{\cdot}860\,35, \text{ bzw. } f = 6{\cdot}5862 \ (70^0).$$

Für $t = 80^0$:

$$f = \frac{353(3{\cdot}561\,058 - \log 75{\cdot}5)}{208{\cdot}5} = 2{\cdot}849\,55, \text{ bzw. } f = 6{\cdot}5614 \ (80^0).$$

Für $t = 90^0$:

$$f = \frac{363(3{\cdot}561\,058 - \log 101{\cdot}6)}{198{\cdot}5} = \frac{363 \,.\, 1{\cdot}5542}{198{\cdot}5} = 2{\cdot}8422, \text{ bzw.}$$

$$f = 6{\cdot}5444 \ (90^0).$$

Für $t = 100°$:

$$f = \frac{373\,(3{\cdot}561058 - \log 134{\cdot}4)}{188{\cdot}5} = \frac{373\,.\,1{\cdot}442\,66}{188{\cdot}5} = 2{\cdot}8349\text{, bzw.}$$

$$f = 6{\cdot}5277\ (100°).$$

Für $t = 110°$:

$$f = \frac{383\,(3{\cdot}561058 - \log 174{\cdot}8)}{178{\cdot}5} = \frac{383\,.\,1{\cdot}318\,52}{178{\cdot}5} = 2{\cdot}8291\text{, bzw.}$$

$$f = 6{\cdot}51425\ (110°).$$

Für $t = 120°$:

$$f = \frac{393\,(3{\cdot}561058 - \log 223{\cdot}8)}{168{\cdot}5} = \frac{393\,.\,1{\cdot}2112}{168{\cdot}5} = 2{\cdot}825\,025\text{, bzw.}$$

$$f = 6{\cdot}50475\ (120°).$$

Für $t = 130°$:

$$f = \frac{403\,(3{\cdot}561058 - \log 282{\cdot}5)}{158{\cdot}5} = \frac{403\,.\,1{\cdot}11004}{158{\cdot}5} = 2{\cdot}8225\text{, bzw.}$$

$$f = 6{\cdot}49856\ (130°).$$

Für $t = 140°$:

$$f = \frac{413\,(3{\cdot}561058 - \log 352)}{148{\cdot}5} = \frac{413\,.\,1{\cdot}014\,515}{148{\cdot}5} = 2{\cdot}8215\text{, bzw.}$$

$$f = 6{\cdot}4968\ (140°).$$

Für $t = 150°$:

$$f = \frac{423\,(3{\cdot}561058 - \log 433{\cdot}5)}{138{\cdot}5} = \frac{423\,.\,0{\cdot}924\,069}{138{\cdot}5} = 2{\cdot}8223\text{, bzw.}$$

$$f = 6{\cdot}4985\ (150°).$$

Für $t = 160°$:

$$f = \frac{433\,(3{\cdot}561058 - \log 528{\cdot}2)}{128{\cdot}5} = 2{\cdot}8244\text{, bzw. } f = 6{\cdot}50402\ (160°).$$

Für $t = 170°$:

$$f = \frac{443\,(3{\cdot}561058 - \log 637{\cdot}4)}{118{\cdot}5} = \frac{443\,.\,0{\cdot}756\,646}{118{\cdot}5} = 2{\cdot}82865\text{, bzw.}$$

$$f = 6{\cdot}5133\ (170°).$$

Für $t = 180°$:

$$f = \frac{453\,(3{\cdot}561058 - \log 762{\cdot}5)}{108{\cdot}5} = \frac{453\,.\,0{\cdot}67882}{108{\cdot}5} = 2{\cdot}83415\text{, bzw.}$$

$$f = 6{\cdot}5259\ (180°).$$

Für $t = 190°$:

$$f = \frac{463\,(3{\cdot}561058 - \log 904{\cdot}9)}{98{\cdot}5} = \frac{463\,.\,0{\cdot}60446}{98{\cdot}5} = 2{\cdot}8413\text{, bzw.}$$

$$f = 6{\cdot}5423\ (190°).$$

Für $t = 200°$:

$$f = \frac{473\,(3{\cdot}561058 - \log 1066{\cdot}3)}{88{\cdot}5} = 2{\cdot}849\,65\text{, bzw. } f = 6{\cdot}5616\ (200°).$$

Für $t = 210°$:

$$f = \frac{483\,(3{\cdot}561\,058 - \log 1248{\cdot}2)}{78{\cdot}5} = \frac{483\,.\,0{\cdot}464\,774}{78{\cdot}5} = 2{\cdot}8597\text{, bzw.}$$

$$f = 6{\cdot}5847\ (210°).$$

Für $t = 220°$:

$$f = \frac{493\,(3{\cdot}561\,058 - \log 1452{\cdot}6)}{68{\cdot}5} = \frac{493\,.\,0{\cdot}398\,912}{68{\cdot}5} = 2{\cdot}871\text{, bzw.}$$

$$f = 6{\cdot}6108\ (220°).$$

Für $t = 230°$:

$$f = \frac{503\,(3{\cdot}561\,058 - \log 1681{\cdot}5)}{58{\cdot}5} = \frac{503\,.\,0{\cdot}33536}{58{\cdot}5} = 2{\cdot}88352\text{, bzw.}$$

$$f = 6{\cdot}6396\ (230°).$$

Für $t = 240°$:

$$f = \frac{513\,(3{\cdot}561\,058 - \log 1936{\cdot}9)}{48{\cdot}5} = \frac{513\,.\,0{\cdot}273\,951}{48{\cdot}5} = 2{\cdot}89767\text{, bzw.}$$

$$f = 6{\cdot}67217\ (240°).$$

Für $t = 250°$:

$$f = \frac{523\,(3{\cdot}561\,058 - \log 2221{\cdot}4)}{38{\cdot}5} = \frac{523\,.\,0{\cdot}214431}{38{\cdot}5} = 2{\cdot}91292\text{, bzw.}$$

$$f = 6{\cdot}7073\ (250°).$$

Für $t = 260°$:

$$f = \frac{533\,(3{\cdot}561\,058 - \log 2537{\cdot}6)}{28{\cdot}5} = \frac{533\,.\,0{\cdot}156\,635}{28{\cdot}5} = 2{\cdot}92935\text{, bzw.}$$

$$f = 6{\cdot}74512\ (260°).$$

Für $t = 270°$:

$$f = \frac{543\,(3{\cdot}561\,058 - \log 2888{\cdot}5)}{18{\cdot}5} = \frac{543\,.\,0{\cdot}100\,386}{18{\cdot}5} = 2{\cdot}94646\text{, bzw.}$$

$$f = 6{\cdot}78453\ (270°).$$

Für $t = 280°$:

$$f = \frac{553\,(3{\cdot}561\,058 - \log 3277{\cdot}2)}{8{\cdot}5} = \frac{553\,.\,0{\cdot}045\,555}{8{\cdot}5} = 2{\cdot}96376\text{, bzw.}$$

$$f = 6{\cdot}82434\ (280°).$$

Oder in einer Tabelle:

t	f	$\frac{df}{dt}$	t	f	$\frac{df}{dt}$
10°	6·79925		90°	6·5444	
		− 0·0037			− 0·00167
20	6·76230		100	6·5277	
		− 0·00391			− 0·00135
30	6·72320		110	6·51425	
		− 0·00373			− 0·00095
40	6·68595		120	6·50475	
		− 0·00361			− 0·000619
50	6·64980		130	6·49856	
		− 0·00318			− 0·00018
70	6·5862		140	6·4968	
		− 0·00248			+ 0·00017
80	6·5614		150	6·4985	
		− 0·0017			0·00072
90	6·5444		160	6·50402	

t	f	$\frac{df}{dt}$	t	f	$\frac{df}{dt}$
160°	6·50402		220°	6·6108	
		0·00093			0·00288
170	6·5133		230	6·6396	
		0·00126			0·00326
180	6·5259		240	6·67217	
		0·00164			0·00351
190	6·5423		250	6·7073	
		0·00193			0·00378
200	6·5616		260	6·74512	
		0·00231			0·00394
210	6·5847		270	6·78453	
		0·00261			0·00398
220	6·6108		280	6·82434	

Schon Guye (Ph. A.) fand für $t = 26{\cdot}3$, $80{\cdot}3$, $115{\cdot}4$, $175{\cdot}1$, $207{\cdot}4$, $242{\cdot}2$ und $272{\cdot}9°$ als Werte von f: $2{\cdot}923$, $2{\cdot}851$, $2{\cdot}827$, $2{\cdot}828$, $2{\cdot}853$, $2{\cdot}893$ und $2{\cdot}935$. Unsere Werte schliessen sich also gut denen von Guye an. Bei $115{\cdot}4$ und $175{\cdot}1°$ erhält Guye die kleinsten Werte von f. Zwischen diesen Temperaturen liegt deshalb ein Minimum. Wir finden dieses Minimum in der Nähe von 140°, denn zwischen 130 und 140° wird $\frac{df}{dt} = -0{\cdot}000\,18$ und zwischen 140 und 150° finden wir:

$$\frac{df}{dt} = +0{\cdot}000\,17.$$

Nach Formel (8) haben wir nun weiter für die Verdampfungswärme (vgl. oben!):

$$r = \left\{ f\frac{T_k}{T} - (T_k - T)\frac{df}{dt} \right\} pu. \qquad (9)$$

Um die Formel zu prüfen, berechnen wir r für 80° und erhalten folgende Rechnung:

$$f\frac{T_k}{T} = 6{\cdot}5614 \cdot \frac{561{\cdot}5}{353} = 10{\cdot}437;$$

weiter nehmen wir:

$$-\frac{df}{dt} = \frac{0{\cdot}002\,48 + 0{\cdot}0017}{2} = 0{\cdot}0021.$$

Das gibt: $(T_k - T)\frac{df}{dt} = 208{\cdot}5 \,.\, 0{\cdot}0021 = 0{\cdot}4378;$

also: $$f\frac{T_k}{T} - (T_k - T)\frac{df}{dt} = 10{\cdot}875.$$

Nach Ramsay und Shields ist $\varrho_1 = 0{\cdot}8125$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}0027$ oder $v_1 = 1{\cdot}2308$ und $v_2 = 370{\cdot}37$; deshalb $v_2 - v_1 = u = 369{\cdot}14$; weiter ist nach Young $p = 75{\cdot}5$ cm oder in dyne pro qcm:

$$p = \frac{75{\cdot}5}{76} \cdot 1{\cdot}0133 \,.\, 10^6.$$

Durch Substitution von u und p in (9) erhalten wir:

$$r = 40{\cdot}4 \,.\, 10^8 \text{ erg.}$$

Dieser Wert ist also sehr gut im Einklang mit dem experimentellen Wert:

$$r = 94{\cdot}9 \text{ kal.} = 94{\cdot}9 \,.\, 4{\cdot}2 \,.\, 10^7 = 39{\cdot}8 \,.\, 10^8 \text{ erg}$$

bei 80·2° nach Brown (1905).

Kehren wir zurück nach Formel (7). Wir setzen:

$$\frac{1}{2}\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} = A \quad \text{und} \quad \frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} \sqrt[3]{\frac{N}{M}} \frac{H - T\frac{dH}{dt}}{r_i} = B,$$

so dass (7) die Form annimmt:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = A - \frac{B}{n}. \tag{7a}$$

Bei tiefen Temperaturen kann ϱ_2 gegen ϱ_1 vernachlässigt werden und wird $A = 0{\cdot}5$, während:

$$B = \frac{\sqrt[3]{\varrho_1}}{\varrho_1} \sqrt[3]{\frac{N}{M}} \frac{H - T\frac{dH}{dt}}{r_i} = \frac{\left(H - T\frac{dH}{dt}\right)\left(\frac{M}{\varrho_1}\right)^{2/3}}{Mr_i} \sqrt[3]{N}.$$

Bei tiefen Temperaturen ist B also der Koeffizient i in der Gleichung:

$$\sqrt[3]{N} = i \frac{Mr_i}{[M\varepsilon_s]}$$

meiner vorhergehenden Arbeit[1]). Für 20° fanden wir mit Hilfe der Zahl $N = 6{\cdot}2 \,.\, 10^{23}$ als Wert von i: $i = 0{\cdot}378$. Für 20° wird unsere Gleichung (7a) deshalb:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}5 - \frac{0{\cdot}378}{n}.$$

Oben fanden wir, dass der Radius der Wirkungssphäre und die Dicke der Kapillarschicht etwa 6 bis 7 mittlere Molekelabstände der Flüssigkeit umfasst, so dass bei tiefen Temperaturen die Zahl der Molekelschichten, welche zur Bildung der Kapillarschicht beigetragen haben 3 bis 3·5 ist[2]); wir setzen 3·25. Der Grössenordnung nach können wir bei tiefen Temperaturen die Dichte der Flüssigkeit als das tausendfache der Dampfdichte betrachten, also den mittleren Molekelabstand zweier Dampfmolekeln als das Zehnfache des mittlern Abstands zweier Flüssigkeitsmolekeln. Der Dampf trägt hiernach 0·325 Molekelschichten bei zur Bildung der Kapillarschicht; deshalb finden wir:

$$n = n_1 + n_2 = 3{\cdot}25 + 0{\cdot}325 = 3{\cdot}6 \text{ (rund)}.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 20, Formel (33) (1914).

[2]) Die Teilfläche von Gibbs soll die Kapillarschicht in zwei gleiche Volumteile zerteilen.

Für die meisten nicht associierten Körper fanden wir in der Nähe des Schmelzpunktes:

$$i = 0{\cdot}37 \text{ bis } 0{\cdot}38^{1}).$$

Wir finden also im allgemeinen für nicht associierte Körper in der Nähe des Schmelzpunktes:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}5 - \frac{0{\cdot}375}{3{\cdot}575} = 0{\cdot}39.$$

Bei der kritischen Temperatur wird: $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ oder $\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}$, also $\Delta\varepsilon = 0$. Wir finden deshalb, dass der Ausdruck:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} \quad \text{oder} \quad \frac{\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \varepsilon}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

vom Schmelzpunkt bis zu der kritischen Temperatur abnimmt von 0·4 (rund) bis 0[2]). (ε_1 = Energie der Flüssigkeit, ε_2 = Energie des Dampfes, ε = Energie der Kapillarschicht; alles pro Einheit der Masse.)

Für Benzol wird $B = 0{\cdot}378$ und deshalb:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}394.$$

Berechnen wir nun weiter die Koeffizienten A und B für andere Temperaturen.

Benzol bei 50, 80, 100, 150, 200, 250 und 275°.

Nach unserer Tabelle für f und $\frac{df}{dt}$ haben wir bei 50°:

$$f = 6{\cdot}6498 \quad \text{und} \quad -\frac{df}{dt} = 0{\cdot}0034;$$

Formel (8a) gibt also mit Hilfe der Daten von Young:

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dt} - 1 = \left\{6{\cdot}6498\,\frac{561{\cdot}5}{323} - 1 + 238{\cdot}6\,.\,0{\cdot}0034\right\} = 11{\cdot}36.$$

Für das spezifische Volumen des Dampfes können wir setzen:

$$v_2 = \frac{RT}{Mp} = \frac{8{\cdot}32\,.\,10^7\,.\,323\,.\,76}{78\,.\,26{\cdot}83\,.\,1{\cdot}0133\,.\,10^6} = 963{\cdot}13,$$

$$M = \text{Molekulargewicht} = 78,$$

oder $\varrho_2 = 0{\cdot}001038$; nach Kopp und Longuinine ist weiter $\varrho_1 = 0{\cdot}85$; deshalb:

---

[1]) $N = 6{\cdot}2\,.\,10^{23}$.

[2]) Bei der kritischen Temperatur bleibt B in (7a) endlich und ist $n = \infty$.

$\frac{\sqrt[3]{\varrho_1}+\sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1+\varrho_2} = 1{\cdot}1902$ und $\frac{\varrho_1-\varrho_2}{\varrho_1+\varrho_2} = 0{\cdot}9977$ oder $A = 0{\cdot}498$.

Für pu können wir setzen:

$$\frac{RT}{M} \quad \text{oder} \quad \log pu = 8{\cdot}537\,231\,;$$

weiter wird:

$$\log\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dt}-1\right) = 1{\cdot}055\,378$$

$$\log r_i = \overline{9{\cdot}592\,609} \quad \text{oder} \quad r_i = 391{\cdot}39\,.\,10^7 \text{ erg}.$$

Nach Ramsay und Shields finden wir:

$$H - T\frac{dH}{dt} = 67{\cdot}62\,.$$

Gleichung (7) wird also:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}498 - \frac{0{\cdot}4242}{n}.$$

Bei der Temperatur 80° berechneten wir schon mit Hilfe von Formel (9):

$$r = 40{\cdot}4\,.\,10^8 \text{ erg},$$

in Einklang mit dem experimentellen Wert bei 80·2°:

$$r = 39{\cdot}8\,.\,10^8 \text{ erg nach Brown.}$$

Nach unserer Berechnung war:

$$r = 10{\cdot}875\,pu\,; \quad \text{also} \quad r_i = 9{\cdot}875\,,$$

oder:

$$r_i = \frac{9{\cdot}875}{10{\cdot}875}\cdot 39{\cdot}8\,.\,10^8 = 36{\cdot}6\,.\,10^8 \text{ erg}.$$

Nach Ramsay und Shields[1]) wird:

$$-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}132\,; \quad \text{also:} \quad H - T\frac{dH}{dt} = 20{\cdot}3 + 353\,.\,0{\cdot}132 = 66{\cdot}89.$$

Weiter ist:

$$\varrho_1 = 0{\cdot}8127 \quad \text{und} \quad \varrho_2 = 0{\cdot}0027$$

oder:

$$\frac{\varrho_1-\varrho_2}{\varrho_1+\varrho_2} = 0{\cdot}9934 \quad \text{und} \quad \frac{\sqrt[3]{\varrho_1}+\sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1+\varrho_2} = 1{\cdot}3152.$$

Unsere Gleichung (7) wird deshalb bei 80°:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}4967 - \frac{0{\cdot}4726}{n}.$$

Bei 100° ist nach unserer Tabelle $f = 6{\cdot}5277$; zwischen 90° und 100°

[1]) Die hier benutzten Densitäten sind grossenteils von Ramsay u. Shields.

ist $\frac{df}{dt} = -0{\cdot}00167$ und zwischen 100 und 110°: $-\frac{df}{dt} = 0{\cdot}00135$.

Für 100° setzen wir also: $\frac{df}{dt} = -0{\cdot}0015$. Das gibt:

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dt} - 1 = 6{\cdot}5277\,\frac{561{\cdot}5}{373} - 1 + 188{\cdot}5\,.\,0{\cdot}0015 = 9{\cdot}1092\,.$$

Weiter ist nach Young: $\varrho_1 = 0{\cdot}7928$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}0047$ oder:

$$u = v_2 - v_1 = 212{\cdot}766 - 1{\cdot}261 = 211{\cdot}505\,;$$

also:
$$pu = \frac{134{\cdot}4}{76}\cdot 1{\cdot}0133\,.\,10^6\,.\,211{\cdot}505\,.$$

Das gibt: $r_i = \left(T\frac{dp}{dt} - p\right)u = 345{\cdot}24\,.\,10^7$ erg.

Bei 90° ist nach Ramsay und Shields: $H = 19{\cdot}16$, und bei 110°: $H = 16{\cdot}86$; für 100° deshalb: $-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}115$, während $H = 18{\cdot}02$.

Das gibt: $H - T\frac{dH}{dt} = 18{\cdot}02 + 373\,.\,0{\cdot}115 = 60{\cdot}91$.

Weiter ist nach Young: $\varrho_1 = 0{\cdot}7928$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}0047$. Hiernach berechnen wir:

$$\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} = 0{\cdot}9883 \quad \text{und} \quad \frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} = 1{\cdot}3705.$$

Unsere Gleichung (7) wird also für 100°:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}4941 - \frac{0{\cdot}49877}{n}\,.$$

Für 150° ist $f = 6{\cdot}4985$; zwischen 140 und 150° ist $\frac{df}{dt} = +0{\cdot}00017$ und zwischen 150 und 160°: $\frac{df}{dt} = +0{\cdot}00072$. Wir nehmen also bei 150°: $\frac{df}{dt} = +0{\cdot}00045$ und erhalten:

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dt} - 1 = 6{\cdot}4985\,\frac{561{\cdot}5}{423} - 1 - 138{\cdot}5\,.\,0{\cdot}00045 = 7{\cdot}5639.$$

Nach Young: $\varrho_1 = 0{\cdot}7310$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}0144$

oder: $u = v_2 - v_1 = 69{\cdot}444 - 1{\cdot}368 = 68{\cdot}076\,;$

weiter ist: $p = \frac{433{\cdot}5}{76}\cdot 1{\cdot}0133\,.\,10^6\,;$

also: $pu = \frac{433{\cdot}5}{76} \cdot 1{\cdot}0133 \,.\, 10^6 \,.\, 68{\cdot}076 = 393{\cdot}467 \,.\, 10^7$;

deshalb: $r_i = 7{\cdot}5639 \,.\, 393{\cdot}467 \,.\, 10^6 = 297{\cdot}615 \,.\, 10^7$.

Ramsay und Shields finden bei 140 und 160°: $H = 13{\cdot}45$, bzw. 11·29; für 150° also: $-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}108$. Weiter finden sie: $H = 12{\cdot}36$;

deshalb: $H - T\frac{dH}{dt} = 12{\cdot}36 + 423 \,.\, 0{\cdot}108 = 58{\cdot}04$;

Young gibt: $\varrho_1 = 0{\cdot}7310$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}0144$. Wir berechnen hieraus:

$$\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} = 0{\cdot}9614 \quad \text{und} \quad \frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} = 1{\cdot}535.$$

Gleichung (1) wird hiernach:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}4802 - \frac{0{\cdot}61756}{n}.$$

Nach unserer Tabelle ist bei 200°: $f = 6{\cdot}5616$, während wir finden: $\frac{df}{dt} = 0{\cdot}00212$; also:

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dt} - 1 = 6{\cdot}5616\,\frac{561{\cdot}5}{473} - 1 - 88{\cdot}5 \,.\, 0{\cdot}00212 = 6{\cdot}6017.$$

Nach Young: $\varrho_1 = 0{\cdot}6610$, $\varrho_2 = 0{\cdot}035$

oder: $v_1 = 1{\cdot}15128$, $v_2 = 28{\cdot}169$; $u = 27{\cdot}018$,

also:

$$r_i = \left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dt} - 1\right) pu = 6{\cdot}6017 \cdot \frac{10663}{76} \cdot 1{\cdot}0133 \,.\, 10^6 \,.\, 27{\cdot}018 =$$

Weiter wird: $= 253{\cdot}58 \,.\, 10^7$.

$$\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} = 0{\cdot}8980 \quad \text{und} \quad \frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} = 1{\cdot}7225.$$

Bei 200° finden Ramsay und Shields: $H = 7{\cdot}17$, und bei 190 und 210°: 8·16 bzw. 6·20; also:

$$-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}098 \quad \text{und} \quad H - T\frac{dH}{dt} = 7{\cdot}17 + 473 \,.\, 0{\cdot}098 = 53{\cdot}52.$$

Gleichung (7) wird deshalb:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}4290 - \frac{0{\cdot}7500}{n}.$$

Bei 250° ist $f = 6{\cdot}7073$ und $\frac{df}{dt} = 0{\cdot}00364$; also:

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dt} - 1 = 6{\cdot}7073\,\frac{561{\cdot}5}{523} - 1 - 38{\cdot}5\,.\,0{\cdot}00364 = 6{\cdot}061\,.$$

$$p = 2221{\cdot}4 \text{ cm} = \frac{2221{\cdot}4}{76}\cdot 1{\cdot}0133\,.\,10^6;$$

weiter gibt Young: $\varrho_1 = 0{\cdot}5610$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}0857$,

oder: $v_1 = 1{\cdot}78253$ und $v_1 = 11{\cdot}6873$ oder $u = v_2 - v_1 = 9{\cdot}9048$;

das gibt: $r_i = 6{\cdot}061 \cdot \frac{2221{\cdot}4}{76} \cdot 1{\cdot}0133\,.\,10^6\,.\,9{\cdot}9048 = 177{\cdot}805\,.\,10^7$.

Nach Young ist bei 240 und 260°: $H = 3{\cdot}41$ bzw. $1{\cdot}75$, also: $-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}083$. Bei 250° ist $H = 2{\cdot}56$; deshalb:

$$H - T\frac{dH}{dt} = 2.56 + 523\,.\,0{\cdot}083 = 45{\cdot}97.$$

Weiter wird: $\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} = 0{\cdot}7349$ und $\frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} = 1{\cdot}957.$

Gleichung (7) wird also für $t = 250°$:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}3674 - \frac{1{\cdot}0438}{n}.$$

Bei 275° ist $f = 6{\cdot}80443$ und $\frac{df}{dt} = 0{\cdot}00398$. Deshalb:

$$\frac{T}{p}\frac{dp}{dt} - 1 = 6{\cdot}80443\,\frac{561{\cdot}5}{548} - 1 - 13{\cdot}5\,.\,0{\cdot}00398 = 5{\cdot}91828.$$

Nach Young: $\varrho_1 = 0{\cdot}4708$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}1450$,

oder: $v_1 = 2{\cdot}12405$, $v_2 = 6{\cdot}89655$ und $u = 4{\cdot}7725$.

Da p in der Tabelle von Young für 275° nicht gegeben ist, berechnen wir p aus:

$$\log p_k - \log p = f\left(\frac{T_k}{T} - 1\right)$$

mit $f = 6{\cdot}80443$, oder bei Benutzung von Brigg. Log.:

$f = 2{\cdot}9379$, und erhalten: $p = 3080{\cdot}84$ cm.

Weiter wird:

$$r_i = \left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dt} - 1\right) pu = 5{\cdot}9183 \cdot \frac{3080{\cdot}84}{76} \cdot 1{\cdot}0133\,.\,10^6\,.\,4{\cdot}7725 =$$

$$= 116{\cdot}021\,.\,10^7 \text{ erg.}$$

Bei 275° ist $H = 0{\cdot}66$ und bei 270 und 280°: $H = 0{\cdot}99$, bzw.

$H = 0{\cdot}29$; wir setzen also für 275°: $-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}07$ und erhalten: $H - T\frac{dH}{dt} = 38{\cdot}96$. Weiter wird:

$$\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} = 0{\cdot}5290 \quad \text{und} \quad \frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} = 2{\cdot}1164.$$

Gleichung (7) wird deshalb:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}2645 - \frac{1{\cdot}4660}{n}.$$

Resumierend erhalten wir also für Benzol:

t	20°	50°	80°	100°	150°	200°	250°	275°
A	0·5	0·4980	0·4967	0·4941	0·4802	0·4290	0·3674	0·2645
B	0·378	0·4242	0·4726	0·4988	0·6175	0·7500	1·0438	1·4660
$\vartheta = \frac{T}{T_k}$	0·522	0·575	0·629	0·664	0·753	0·842	0·931	0·976

Die Formeln, welche van der Waals und Bakker gegeben haben für die Dicke ζ der Kapillarschicht, geben für die kritische Temperatur einen unendlichen Wert. Das lehrt für sich selbst nichts Neues, denn bei dieser Temperatur kann man von einer Kapillarschicht nicht mehr reden, aber man kann zeigen, dass die Dicke der Kapillarschicht immer mit der Temperatur zunimmt, um in der unmittelbaren Nähe der kritischen Temperatur viele Male grösser zu werden als beim Schmelzpunkt[1]). Da nun die kritische Dichte ungefähr nur ein Drittel der Dichte beim Schmelzpunkt ist, so sieht man, dass die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht mit der Temperatur zunimmt, um in der unmittelbaren Nähe der kritischen Temperatur sehr gross zu werden. Ist diese Ansicht richtig, so bleibt der Ausdruck $\frac{\Delta\varepsilon}{r_i}$ immer positiv. Oben haben wir schon bemerkt, dass diese Grösse beim Schmelzpunkt im allgemeinen ungefähr den Wert 0·39 hat. Für $t = t_k$ wird $n = \infty$ und $A = \frac{1}{2}\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} = 0$. Gleichung (7) gibt also bei der kritischen Temperatur:

$$\lim \frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0.$$

Um nun eine Idee zu bekommen, wie ungefähr die Anzahl n der Molekelschichten in der Kapillarschicht mit der Temperatur zunimmt,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 59, 603 (1908).

habe ich für verschiedene Werte von $\frac{\Delta\varepsilon}{r_i}$ und verschiedene Temperaturen n berechnet und folgende Tabelle für Benzol erhalten:

(Die letzte Kolonne gibt $\vartheta = \frac{T}{T_k}$).

$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = \frac{}{t}$	0·45	0·4	0·35	0·3	0·25	0·2	0·15	0·1	0·05	0	ϑ
0°[1]	7·2	***3·6***	2·4	1·8	1·46	1·2	1·04	0·9	0·8	0·72	0·486
20	7·5	***3·7***	2·5	1·9	1·5	1·27	1·07	0·93	0·83	0·75	0·522
50	8·8	***4·3***	***2·9***	2·14	1·7	1·4	1·22	1·07	0·95	0·85	0·575
80	10·1	***4·9***	***3·2***	2·4	1·9	1·6	1·4	1·19	1·06	0·95	0·629
100	11·3	***5·3***	***3·46***	2·6	2·04	1·7	1·45	1·26	1·12	1·02	0·664
150	20·4	7·7	***4·74***	***3·4***	2·68	2·2	1·87	1·6	1·4	1·3	0·753
200	negativ	+26[2])	9·5	***5·9***	***4·2***	3·3	2·7	2·28	2	1·75	0·842
250	„	negativ	+60[2])	15·5	***8·88***	***6·23***	4·8	3·9	3·29	2·8	0·931
275	„	„	negativ	negativ	+101·1[2])	22·7	***12·8***	***8·9***	6·8	5·5	0·976

Nun fanden wir bei 20° für Benzol $n = 3{\cdot}6$ und $\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}39$. Zwischen 0 und 20° können wir also für n 3 bis 4 nehmen. Soll nun n langsam mit der Temperatur wachsen, so sehen wir, dass wir für n bis 100° noch immer zwischen der zweiten und dritten Kolonne (Kolonne für t nicht mitrechnen) bleiben. Bei 150° kommen wir zwischen die dritte und vierte Kolonne und können n suchen in der Nähe von 4 bis 5; bei 250° erhalten wir wenigstens 6 bis 8, denn nur bei $t = t_k$ wird $\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0$. Bei 275° können wir als kleinste Zahl für n nehmen $n = 9$ bis 12, so dass der Wert von $\frac{\Delta\varepsilon}{r_i}$ in der Nähe von 0·1 bis 0·15 liegt. Um ein Bild zu geben, wie n sich langsam ändern könnte, habe ich die betreffenden Zahlen mit fetter Schrift angegeben. Für andere Körper erhalten wir unten ganz ähnliche Zahlen für n, und es ist in Zusammenhang mit den Werten für Kohlensäure, dass wir bei 275° für Benzol $n = 9$ bis 12 genommen haben. Die

[1]) Auch für den Zustand der Überschmelzung habe ich bei 0° A und B berechnet. Young und Ferche geben $p = 2{\cdot}65$ cm, und H ist berechnet mit Hilfe von Daten nach Ramsay, Shields und Timberg in der Nähe von 5·4° durch Extrapolation.

[2]) Zufolge der hyperbolischen Beziehung zwischen $\frac{\Delta\varepsilon}{r_i}$ und n geht der Übergang von negativ zu positiv durch das Unendliche.

letzten zwei Kolonnen für $\frac{\Delta\varepsilon}{r_i}$ können wir nur brauchen in der nächsten Nähe der kritischen Temperatur, und $n = 5{\cdot}5$ bis $6{\cdot}8$ würde deshalb ein zu kleiner Wert sein[1]).

Kohlensäure bei -25, -10, 0, 10, 20, 25, 28, 30 und $31{\cdot}12^0$.

Kohlensäure gibt uns ein Beispiel, wo wir unsere Rechnungen bis kurz unter der kritischen Temperatur verfolgen können. Die Tabellen von Zeuner geben für die innere Verdampfungswärme:

$$r_i = 59{\cdot}25 \text{ kal.} = 248{\cdot}85 \,.\, 10^7 \text{ erg.}$$

Weiter gibt Zeuner:

$v_1 = 0{\cdot}99$ und $v_2 = 22{\cdot}52$, oder: $\varrho_1 = 1{\cdot}010$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}044$;

deshalb: $\dfrac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} = 0{\cdot}916$ und $\dfrac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} = 1{\cdot}346$.

Verschaffelt findet bei $-24{\cdot}3^0$ für die Oberflächenspannung: $H = 9{\cdot}21$. Berechnet man mit Hilfe der Daten von Verschaffelt und der empirischen Formel von van der Waals H bei $-25{\cdot}7^0$, so findet man:

$$H = 9{\cdot}502; \quad \text{also:} \quad -\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}20,$$

und weiter:

$$H - T\frac{dH}{dt} = 58{\cdot}96.$$

Gleichung (7) wird deshalb für CO_2 bei -25^0:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}458 - 1{\cdot}346\,\frac{8{\cdot}815\,.\,10^7}{3{\cdot}53} \cdot \frac{58{\cdot}96}{248{\cdot}85\,.\,10^7} \cdot \frac{1}{n},$$

oder:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}458 - \frac{0{\cdot}7964}{n}. \qquad (-25^0)$$

Bei -10^0 berechnet Zeuner: $r_i = 54{\cdot}31$ kal. oder $r_i = 228{\cdot}102\,.\,10^7$ erg und gibt weiter: $v_1 = 1{\cdot}11$ und $v_2 = 13{\cdot}79$; also:

$$\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} = 0{\cdot}851 \quad \text{und} \quad \frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} = 1{\cdot}34.$$

Die Daten von Verschaffelt geben:

---

[1]) Dass $\frac{\Delta\varepsilon}{r_i}$ immer kleiner als 0·5 bleibt (für jede Temperatur) ist leicht zu zeigen. Mit Kelvin bemerken wir dazu: $\varepsilon > \varepsilon_1$. Das gibt also:

$$\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \varepsilon < \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \varepsilon_1 \quad \text{oder:} \quad < {}^1/_2 r_i \quad \text{oder:} \quad \frac{\Delta\varepsilon}{r_i} < 0{\cdot}5.$$

$H = 6{\cdot}49$ und $-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}19$; also: $H - T\frac{dH}{dt} = 56{\cdot}46$.

Unsere Gleichung (7) wird deshalb:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}425 - 1{\cdot}34 \cdot \frac{8{\cdot}815 \cdot 10^7}{3{\cdot}53} \cdot \frac{56{\cdot}46}{228{\cdot}1 \cdot 10^7},$$

oder:
$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}425 - \frac{0{\cdot}829}{n}. \qquad (-10^0)$$

Nach Cailletet (1887) ist für 0^0: $r = 56{\cdot}25$ (kal.).

Nach Mathias (1890) ist: $r^2 = 117{\cdot}303\,(31 - t) - 0{\cdot}466\,(31 - t)^2$; das gibt für 0^0:

$$r^2 = 3636{\cdot}39 - 447{\cdot}82 = 3188{\cdot}57 \quad \text{oder} \quad r = 56{\cdot}46 \text{ kal.}$$

Wir nehmen: $r = 56{\cdot}5$ kal.

Weiter haben wir nach Zeuner:

$pu = 7{\cdot}56$; also: $r_i = 48{\cdot}94$ (Zeuner berechnet $r_i = 48{\cdot}72$).

In Arbeitseinheiten erhalten wir deshalb:

$$r_i = 48{\cdot}9 \,.\, 4{\cdot}2 \,.\, 10^7 = 205{\cdot}38 \,.\, 10^7.$$

Nach Amagat (1892) ist $\varrho_1 = 0{\cdot}914$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}096$. Das gibt:

$$\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} = 0{\cdot}81 \quad \text{und} \quad \frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} = 1{\cdot}428.$$

Die Daten von Verschaffelt geben: $-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}17$ und bei $8{\cdot}9^0$: $H = 2{\cdot}90$, also bei 0^0: $H = 2{\cdot}90 + 8{\cdot}9 \,.\, 0{\cdot}17 = 4{\cdot}41$ und

$$H - T\frac{dH}{dt} = 4{\cdot}41 + 273 \,.\, 0{\cdot}17 = 50{\cdot}82.$$

Gleichung (7) wird deshalb bei 0^0:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = \frac{1}{2} \cdot 0{\cdot}81 - 1{\cdot}428 \frac{8{\cdot}815 \,.\, 10^7}{3{\cdot}53} \cdot \frac{50{\cdot}82}{205{\cdot}38 \,.\, 10^7} \cdot \frac{1}{n} = 0{\cdot}405 - \frac{0{\cdot}8825}{n} \quad (0^0).$$

Nach Mathias ist für 10^0: $r = 47{\cdot}6$. Nach Zeuner ist $pu = 6{\cdot}65$; also $r_i = 40{\cdot}95$ kal. oder $40{\cdot}95 \,.\, 4{\cdot}2 \,.\, 10^7 = 172 \,.\, 10^7$ erg. Nach Amagat (1892) ist $\varrho_1 = 0{\cdot}856$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}133$; also:

$$\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} = 0{\cdot}73 \quad \text{und} \quad \frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} = 1{\cdot}476.$$

Nach den Daten von Verschaffelt können wir setzen:

$$H - T\frac{dH}{dt} = 50{\cdot}82.$$

(Zwischen 0 und 10° können wir also H als lineare Funktion von t betrachten). Unsere Gleichung wird deshalb bei 10°:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = \frac{1}{2}\cdot 0{\cdot}73 - 1{\cdot}476\cdot\frac{8{\cdot}815\,.\,10^7}{3{\cdot}53}\cdot\frac{50{\cdot}82}{172\,.\,10^7}\cdot\frac{1}{n} = 0{\cdot}365 - \frac{1{\cdot}09}{n}\ (10^0).$$

Die Daten von Verschaffelt geben für 20°: $H - T\frac{dH}{dt} = 43{\cdot}3$; nach Zeuner ist $r_i = 29{\cdot}92$ kal. $= 125{\cdot}6\,.\,10^7$ erg. Amagat gibt:

$$\varrho_1 = 0{\cdot}766 \quad \text{und} \quad \varrho_2 = 0{\cdot}190,$$

oder: $$\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} = 0{\cdot}6 \quad \text{und} \quad \frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} = 1{\cdot}56.$$

Für 20° erhalten wir hiernach:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}3 - 1{\cdot}56\,\frac{8{\cdot}815\,.\,10^7}{3{\cdot}53}\cdot\frac{43{\cdot}3}{125{\cdot}6\,.\,10^7}\cdot\frac{1}{n} = 0{\cdot}3 - \frac{1{\cdot}343}{n}\ (20^0).$$

Nach Verschaffelt ist bei 30°: $H = 0{\cdot}087$, und bei 30·5°: $H = 0{\cdot}049$. Zwischen 30 und 30·5° also: $-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}076$. Bei 29° findet er: $H = 0{\cdot}171$, oder zwischen 29 und 30°: $-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}084$. Wir nehmen also für 30°:

$-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}08$; das gibt: $H - T\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}087 + 303\,.\,0{\cdot}08 = 24{\cdot}327$.

Nach Mathias ist $r = 11{\cdot}6$ kal.; nach Zeuner $\frac{pu}{r} = 0{\cdot}1513$. Hieraus finden wir: $r_i = 41{\cdot}36\,.\,10^7$ erg. Für 30° erhalten wir also mit Hilfe der Werte $\varrho_1 = 0{\cdot}598$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}334$ nach Amagat:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}14 - 1{\cdot}66\cdot\frac{8{\cdot}815\,.\,10^7}{3{\cdot}53}\cdot\frac{24{\cdot}33}{41{\cdot}36\,.\,10^7}\cdot\frac{1}{n} = 0{\cdot}14 - \frac{2{\cdot}456}{n}\ (30^0).$$

Bei 24° ist $H = 0{\cdot}691$ und bei 26° ist $H = 0{\cdot}461$ nach Verschaffelt. Für 25° also: $-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}115$; weiter ist bei 25°:

$$H = 0{\cdot}572; \quad \text{deshalb:} \quad H - T\frac{dH}{dt} = 34{\cdot}842.$$

Nach Amagat ist $\varrho_1 = 0{\cdot}703$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}240$; das gibt:

$$\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} = 0{\cdot}409 \quad \text{und} \quad \frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} = 1{\cdot}602.$$

Nach Mathias ist bei 25°: $r = 26{\cdot}21$, und nach Zeuner

$$\frac{pu}{r} = 0{\cdot}1477 \quad \text{oder:} \quad r_i = 0{\cdot}8522\, r\,;$$

also: $r_i = 22{\cdot}33$ kal. oder: $r_i = 93{\cdot}786 \,.\, 10^7$ erg.

Wir erhalten deshalb für 25°:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}204 - 1{\cdot}602\,\frac{8{\cdot}815\,.\,10^7}{3{\cdot}53}\cdot\frac{34{\cdot}842}{93{\cdot}786\,.\,10^7}\cdot\frac{1}{n} = 0{\cdot}204 - \frac{1{\cdot}488}{n} \quad (25°).$$

Bei 29 und 27° ist nach Verschaffelt $H = 0{\cdot}357$, bzw. 0·171; also: $-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}093$ und bei 28° ist $H = 0{\cdot}261$, deshalb für $t = 28°$:

$$H - T\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}261 + 301\,.\,0{\cdot}093 = 28{\cdot}25\,.$$

Die Formel von Mathias für die Verdampfungswärme gibt für 28°: $r = 18{\cdot}65$ kal. Nach Zeuner ist weiter:

$$\frac{pu}{r} = 0{\cdot}14988 \quad \text{oder} \quad r_i = 0{\cdot}85012\, r = 15{\cdot}85 \text{ kal.}$$

Amagat gibt: $\varrho_1 = 0{\cdot}653$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}282$;

also: $$\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} = 0{\cdot}397 \quad \text{und} \quad \frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} = 1{\cdot}629\,.$$

Wir erhalten deshalb:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}198 - 1{\cdot}629\,\frac{8{\cdot}815\,.\,10^7}{3{\cdot}53}\cdot\frac{28{\cdot}25}{66{\cdot}57\,.\,10^7}\cdot\frac{1}{n} = 0{\cdot}198 - \frac{1{\cdot}726}{n} \quad (28°).$$

Nach Verschaffelt hat man für die Oberflächenspannung bei 30·4, 31 und 31·25°: $H = 0{\cdot}049$, 0·014, bzw. 0·0021. Hiernach berechnen wir für 31·12°: $H = 0{\cdot}008$ und $H - T\frac{dH}{dt} = 14{\cdot}6$. Weiter finden Cailletet und Mathias bei 30 und 30·82°: $r = 11{\cdot}6$ bzw. 3·72 kal. Das gibt für 31·12°: $r = 11.6 - 9{\cdot}6\,.\,1{\cdot}12 = 0{\cdot}85$ kal. oder $3{\cdot}57\,.\,10^7$ erg. Zeuner gibt für $\frac{pu}{r}$ bei 30 und 25°: 0·15129 und 0·14775; deshalb ist die Differenz pro Grad: 0·00071. Hieraus finden wir bei 31·12°:

$$\frac{pu}{r} = 0{\cdot}15129 - 1{\cdot}12\,.\,0{\cdot}00071 = 0{\cdot}1505\,,$$

oder: $r_i = 0{\cdot}8495 r = 0{\cdot}8495\,.\,3{\cdot}57\,.\,10^7 = 3{\cdot}033\,.\,10^7$ erg.

Amagat gibt für 31°: $\varrho_1 = 0{\cdot}536$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}392$, und für 31·25°: $\varrho_1 = 0{\cdot}497$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}422$. Hieraus finden wir für 31·12°: $\varrho_1 = 0{\cdot}516$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}407$. Das gibt:

$$\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} = 0{\cdot}118 \quad \text{und} \quad \frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} = 1{\cdot}672.$$

Für $t = 31{\cdot}12^0$ erhalten wir deshalb:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}059 - 1{\cdot}672\,\frac{8{\cdot}815\,.\,10^7}{3{\cdot}53}\cdot\frac{14{\cdot}6}{3{\cdot}57\,.\,10^7} = 0{\cdot}059 - \frac{17{\cdot}075}{n}.$$

Schreiben wir Gleichung (7) wieder in der allgemeinen Form von (7 a):

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = A - \frac{B}{n},$$

so haben wir also resumierend für A und B bei CO_2 folgende Tabelle:

Kohlensäure.

t	-25^0	-10^0	0^0	10^0	20^0	25^0	28^0	30^0	$31{\cdot}12^0$
A	0·458	0·425	0·405	0·365	0·300	0·204	0·198	0·140	0·059
B	0·7964	0·829	0·8825	1·09	1·343	1·488	1·726	2·456	17·075
$\frac{T}{T_k}$	0·815	0·864	0·897	0·920	0·963	0·979	0·989	0·995	0·999

Ebenso wie für Benzol berechnen wir wieder n mit verschiedenen Werten von $\frac{\Delta\varepsilon}{r_i}$ und erhalten folgende Tabelle für Kohlensäure:

$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} =$ / t	0·45	0·4	0·35	0·3	0·25	0·2	0·15	0·1	0·05	0	$\vartheta = \frac{T}{T_k}$
-25^0	99·5	13·8	7·4	***5***	***3·8***	3·1	2·6	2·2	1·9	1·7	0·815
-10	negativ	26	10·1	***6·3***	***4·6***	3·6	2·9	2·5	2·2	1·9	0·864
0	„	176·8	58·8	***8·4***	***7·7***	4·3	3·5	2·8	2·5	2·2	0·897
10	„	negativ	72·7	17	***9·5***	***6·6***	5·07	4·1	3·14	2·9	0·929
20	„	„	negativ	$\pm\infty$	27	***13·4***	***9***	6·7	5·36	4·5	0·963
25	„	„	„	negativ	negativ	372	27·5	***14·3***	***9·7***	7·3	0·979
28	„	„	„	„	„	863	36	***17·6***	***11·6***	8·8	0·989
30	„	„	„	„	„	negativ	negativ	60·9	***25·6***	***17·4***	0·995
31·12	„	„	„	„	„	„	„	negativ	***1897***	***289***	0·999

Bei der Ableitung von Gleichung (7) haben wir die Grenzflächen der Kapillarschicht in den homogenen Phasen genommen und auf gleiche Abstände von der Teilfläche von Gibbs. Übrigens ist es für die Ableitung dieser Gleichung gleichgültig, auf welche Abstände das ist, vorausgesetzt, dass die Abstände untereinander gleich sind und nicht kleiner als diejenige, unterhalb welcher die Energie der Kapillarschicht abhängig von ihrer Dicke wird. Ohne diese Voraussetzung würden wir einen ganz andern Gegenstand studieren.

Bei unseren Betrachtungen ist die Kapillarschicht immer ein vollständiges Objekt; nehmen wir nur eine dünnere Schicht als die vollständige Kapillarschicht, so werden die betrachteten Grössen (freie Energie, Energie, Oberflächenspannung usw.) von der Dicke der Schicht abhängig und die Oberflächenspannung wird ganz etwas anders als die messbare Grösse H von Laplace. Das hindert aber nicht, dass wir die Dicke der Kapillarschicht wohl grösser nehmen können als die genannte Grenze, ohne dass unsere Betrachtungen hinfällig werden, während der Wert der Oberflächenspannung dabei noch immer der bestimmbaren Grösse H gleich ist. Wenn wir doch Stoff von den homogenen Phasen an der Kapillarschicht zufügen, so ist die an der Kapillarschicht zugefügte Energie usw. der der zugefügten homogenen Phasen gleich, und da zum Ende die sogenannte Kapillarenergie die Differenz der betrachteten Grössen ist, so ändern sich bei Kapillarschicht und homogenen Phasen diese Grössen bei solch einer Zufügung nicht mehr.

Gleichung (7) gibt also noch immer den Zusammenhang zwischen der Energie ε der Kapillarschicht und der Zahl der Molekelschichten, welchen wir betrachten, vorausgesetzt, dass wir diese Zahl gleich oder grösser als die genannte Limite nehmen. Da ε_1, ε_2, r_i und H in unserem Falle unabhängig sind von der Dicke ζ der Kapillarschicht, würde (7) oder (7a) geben:

$$\frac{d\varepsilon}{dn} = -\frac{Br_i}{n^2}.$$

Diese Gleichung hat allein Bedeutung für Werte von n, gleich oder grösser als die betrachteten Minimumwerte und letztere Betrachtung hat selbstverständlich allein Zweck, um diesen Minimumwert zu erläutern.

Kehren wir zurück zu unseren Tabellen. Sie lehren uns, dass, wenn wir in der Nähe des Schmelzpunkts im Zusammenhang mit Betrachtungen über den Radius der Wirkungssphäre für n den Wert 3 bis 4 nehmen, die Zahl n allein in der Nähe der kritischen Temperatur beträchtliche Werte haben kann. Hieraus mögen wir aber nicht schliessen, dass nun auch der Radius der Wirkungssphäre in der Nähe der kritischen Temperatur viel mehr Molekularabstände umfasst als bei tiefen Temperaturen.

Wie schon bemerkt, können wir die Molekelschichten an der Dampfseite bei tiefen Temperaturen vernachlässigen, und auf diese Weise könnte die praktische Dicke der Kapillarschicht selbst kleiner genommen werden als der Radius der Wirkungssphäre. Ganz anders liegen die Verhältnisse in der Nähe der kritischen Temperatur. Der Gradient der

Dichte ist niedrig und alle Schichten der Kapillarschicht haben fast dieselbe Bedeutung; man ist also gezwungen, eine grössere Zahl Molekelschichten in Rechnung zu ziehen. Auf diese Weise kann die Dicke der Kapillarschicht viel grösser werden als der Radius der Wirkungssphäre; denn selbst wenn zwischen den Molekeln nur Boltzmann-van der Waalssche Kräfte wirksam wären, könnte man von einer Übergangsschicht sprechen. Es ist also notwendig, bei höheren Temperaturen zu unterscheiden zwischen Radius der Wirkungssphäre einerseits und der Strecke ζ andererseits. Sind die Daten für Kohlensäure bei 31·12° richtig oder wenigstens genügend genau, so würde bei dieser Temperatur nach unserer Tabelle die Zahl der Molekelschichten, welche in Rechnung gezogen werden müssen, von der Ordnung 2000 sein können. Das gab eine Dicke ζ der Kapillarschicht:

$$\zeta = 2000 \sqrt[3]{\frac{M}{N\varrho_k}} = 2000 \frac{3{\cdot}53}{8{\cdot}815\,.\,10^7} \frac{1}{\sqrt[3]{0{\cdot}464}} = 10^{-4} \text{ cm (rund)} = 1 \text{ mikron}.$$

In früheren Arbeiten kam ich schon zu solch einer Grössenordnung für die Dicke der Kapillarschicht in der Nähe der kritischen Temperatur.

Benzol war ein gutes Beispiel eines Körpers, wofür die Berechnung von der Zahl n der Molekelschichten in der Kapillarschicht bis, ja selbst über den Schmelzpunkt hin verfolgt werden könnte. Für Benzol liegen die reduzierten Temperaturen $\vartheta = \frac{T}{T_k}$ zwischen 0·486 und 0·976. Kohlensäure dagegen war ein Körper, wofür die Berechnung bis in die Nähe der kritischen Temperatur gelang. In Äther haben wir einen dritten Körper, wofür die Berechnungen durchgeführt werden können zwischen $\vartheta = 0{\cdot}584$ und $\vartheta = 0{\cdot}997$; für Kohlensäure waren die Werte von ϑ zwischen 0·815 und 0·999 gelegen.

Äther bei 0, 20, 50, 80, 120, 150, 160, 170, 180, 190 und 193°.

In einer früheren Arbeit[1]) fand ich schon nach den Daten von Ramsay und Shields für den Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung bei 0°: $-\frac{1}{H}\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}00645$ und das gibt weiter:

$$-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}124 \quad \text{und} \quad H - T\frac{dH}{dt} = 53{\cdot}28.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 168 (1913).

Weiter ist das Molekulargewicht $M = 74$, also $\sqrt[3]{M} = 4{\cdot}198$, während nach Zeuner-Regnault: $r_i = 86{\cdot}48 . 4{\cdot}2 . 10^7 = 363{\cdot}22 . 10^7$ erg. Nach Ramsay und Young ist $\varrho_1 = 0{\cdot}736$ und ϱ_2 vernachlässigbar. Durch Substitution in Gleichung (7) finden wir hieraus:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}5 - \frac{1}{0{\cdot}8152} \cdot \frac{8{\cdot}815 . 10^7}{4{\cdot}198} \cdot \frac{53{\cdot}28}{363{\cdot}22 . 10^7} \cdot \frac{1}{n} = 0{\cdot}5 - \frac{0{\cdot}3778}{n} \quad (0^0).$$

Für 20° geben die Daten von Ramsay und Shields:

$$H - T\frac{dH}{dt} = 16{\cdot}49 + 293 . 0{\cdot}131 = 54{\cdot}87.$$

Weiter ist nach der Tabelle von Zeuner:

$$r_i = 84 . 4{\cdot}2 . 10^7 = 352{\cdot}8 . 10^7,$$

und nach Ramsay und Young:

$$\varrho_1 = 0{\cdot}7143 \quad \text{und} \quad \varrho_2 = 0{\cdot}00187.$$

Also: $$\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} = 0{\cdot}995 \quad \text{und} \quad \frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} = 1{\cdot}42.$$

Gleichung (7) wird deshalb:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}497 - 1{\cdot}42 \cdot \frac{8{\cdot}815 . 10^7}{4{\cdot}198} \cdot \frac{54{\cdot}87}{352{\cdot}8 . 10^7} \cdot \frac{1}{n} = 0{\cdot}497 - \frac{0{\cdot}4530}{n} \quad (20^0).$$

Für 50° haben wir nach denselben Forschern: $H = 12{\cdot}94$ und $-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}112$; also: $H - T\frac{dH}{dt} = 49{\cdot}12$. Weiter ist:

$r_i = 79{\cdot}45$ kal. $= 288{\cdot}33 . 10^7$ erg und $\varrho_1 = 0{\cdot}6764$, $\varrho_2 = 0{\cdot}00508$,

oder: $$\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} = 0{\cdot}985 \quad \text{und} \quad \frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} = 1{\cdot}540.$$

Gleichung (7) wird deshalb:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}492 - 1{\cdot}540 \frac{8{\cdot}815 . 10^7}{4{\cdot}198} \cdot \frac{49{\cdot}12}{333{\cdot}69 . 10^7} \cdot \frac{1}{n} = 0{\cdot}492 - \frac{0{\cdot}4759}{n} \quad (50^0).$$

Bei 80° ist $H = 9{\cdot}7$ und $-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}105$; deshalb:

$$H - T\frac{dH}{dt} = 46{\cdot}76;$$

weiter ist nach Regnault und Zeuner:

$$r_i = 73{\cdot}35 \text{ kal.} = 308{\cdot}07 . 10^7 \text{ erg}$$

und nach Ramsay und Young:

$$\varrho_1 = 0{\cdot}6402 \quad \text{und} \quad \varrho_2 = 0{\cdot}01155,$$

oder: $\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} = 0{\cdot}965$ und $\frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} = 1{\cdot}669$.

Durch Substitution in (7) finden wir:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}482 - 1{\cdot}669\,\frac{8{\cdot}815\,.\,10^7}{4{\cdot}198}\cdot\frac{46{\cdot}76}{308{\cdot}07\,.\,10^7}\cdot\frac{1}{n} = 0{\cdot}482 - \frac{0{\cdot}5319}{n} \quad (80^0).$$

Für 110° ist $H = 6{\cdot}63$ und bei $t = 130^0$: $H = 4{\cdot}69$. Das gibt für 120°: $-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}097$ und $H - T\frac{dH}{dt} = 5{\cdot}65 + 38{\cdot}12 = 43{\cdot}77$; weiter ist: $r_i = 63{\cdot}61$ kal. $= 267{\cdot}16\,.\,10^7$ erg und ϱ_1 und ϱ_2 0·5764 bzw. 0·02934 oder:

$$\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} = 0{\cdot}903 \quad \text{und} \quad \frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} = 1{\cdot}883.$$

Gleichung (7) wird also:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}451 - 1{\cdot}883\,\frac{8{\cdot}815\,.\,10^7}{4{\cdot}198}\cdot\frac{43{\cdot}77}{267{\cdot}16\,.\,10^7}\cdot\frac{1}{n} = 0{\cdot}451 - \frac{0{\cdot}6478}{n} \quad (120^0).$$

Bei 150° ist nach den Daten von Ramsay und Shields: $H = 2{\cdot}88$ und $-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}084$, denn für 140 und 160° ist $H = 3{\cdot}77$ bzw. 2·08; also $H - T\frac{dH}{dt} = 35{\cdot}53$. Für ϱ_1 und ϱ_2 haben wir nach Ramsay und Young: 0·5179 bzw. 0·05551, oder:

$$\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} = 0{\cdot}806 \quad \text{und} \quad \frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} = 2{\cdot}066.$$

Den Wert von r_i entnehmen wir den Angaben von Whittaker[1]). Das gibt $r_i = 44{\cdot}38$ kal. $= 186{\cdot}39\,.\,10^7$ erg. Gleichung (7) wird deshalb:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}403 - 2{\cdot}066\,\frac{8{\cdot}815\,.\,10^7}{4{\cdot}198}\cdot\frac{35{\cdot}53}{186{\cdot}39\,.\,10^7}\cdot\frac{1}{n} = 0{\cdot}403 - \frac{0{\cdot}8295}{n} \quad (150^0).$$

Für 160° haben wir keine Daten für die Verdampfungswärme und wir müssen diese Grösse aus andern Grössen berechnen. Auf ähnliche Weise wie bei Benzol finden wir für 150°[2]):

$$f = \frac{T(\log p_k - \log p)}{T_k - T} = \frac{423\,(3{\cdot}43226 - 3{\cdot}12323)}{44{\cdot}5} = 2{\cdot}94705,$$

oder bei Benutzung von Nep. Log: $f = 6{\cdot}78587$.

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **81 A**, 21 (1908).

[2]) Daten nach Ramsay und Young, 1887.

Auf ähnliche Weise findet man für $t = 160$, 170, 180 und 190°:

$$f = 6{\cdot}76071,\ 6{\cdot}75480,\ 6{\cdot}74258 \text{ und } 6{\cdot}68099.$$

Für $t = 160°$ können wir also setzen: $-\frac{df}{dt} = 0{\cdot}001554$. Das gibt zur Berechnung von r_i bei 160°:

$$T\frac{dp}{dt} - p = \left\{f\frac{T_k}{T} - 1 - (T_k - T)\frac{df}{dt}\right\} p =$$

$$= \left\{6{\cdot}76071 \cdot \frac{467{\cdot}5}{433} - 1 + 34{\cdot}5 \,.\, 0{\cdot}001554\right\} \frac{1578{\cdot}8}{76} \cdot 1{\cdot}0133 \,.\, 10^6 =$$

$$= 133{\cdot}73 \,.\, 10^6.$$

Weiter ist nach Ramsay und Young $\varrho_1 = 0{\cdot}4947$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}06911$; also: $u = \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 \varrho_2} = \frac{0{\cdot}4256}{0{\cdot}03419} = 12{\cdot}448$, und deshalb:

$$r_i = \left(T\frac{dp}{dt} - p\right) u = 13{\cdot}373 \,.\, 10^7 \,.\, 12{\cdot}448 = 166{\cdot}36 \,.\, 10^7 \text{ erg bei } 160°.$$

Weiter wird:

$$\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} = 0{\cdot}7549 \quad \text{und} \quad \frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} = 2{\cdot}1306.$$

Ramsay und Shields geben für die Oberflächenspannung $H = 2{\cdot}08$ bei 160°, und für 150 und 170° finden sie: 2·88 und 1·33; deshalb bei 160°:

$$-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}077 \quad \text{und} \quad H - T\frac{dH}{dt} = 20{\cdot}8 + 433 \,.\, 0{\cdot}077 = 35{\cdot}421.$$

Wir erhalten also:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}3774 - 2{\cdot}1306\,\frac{8{\cdot}815 \,.\, 10^7}{4{\cdot}198} \cdot \frac{35{\cdot}42}{166{\cdot}36 \,.\, 10^7} \cdot \frac{1}{n} =$$

$$= 0{\cdot}3774 - \frac{0{\cdot}9525}{n} \quad (160°).$$

Für 170° finden wir:

$$-\frac{df}{dt} = \frac{6{\cdot}76071 - 6{\cdot}74258}{20} = 0{\cdot}000906,$$

und deshalb:

$$T\frac{dp}{dt} - p = \left(6{\cdot}7548\,\frac{467{\cdot}5}{443} - 1 + 24{\cdot}5 \,.\, 0{\cdot}000906\right)\frac{1862{\cdot}2}{76} \cdot$$

$$\cdot\, 1{\cdot}0133 \,.\, 10^6 = 152{\cdot}71 \,.\, 10^6.$$

Weiter ist:

$$\varrho_1 = 0{\cdot}4658 \quad \text{und} \quad \varrho_2 = 0{\cdot}08731, \quad \text{oder:} \quad u = \frac{1}{\varrho_2} - \frac{1}{\varrho_1} = 9{\cdot}3066.$$

Hiernach wird: $r_i = 152{\cdot}71 \,.\, 9{\cdot}3066 \,.\, 10^6 = 142{\cdot}12 \,.\, 10^7$.

Für 160° ist $H = 2{\cdot}08$ und für 180°: $H = 0{\cdot}64$. Für 170° setzen wir also: $-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}072$, und das gibt:

$$H - T\frac{dH}{dt} = 1{\cdot}33 + 443\,.\,0{\cdot}072 = 33{\cdot}226.$$

Weiter wird:

$$\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} = 0{\cdot}6843 \quad \text{und} \quad \frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} = 2{\cdot}200.$$

Unsere Gleichung (7) wird also:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}3421 - 2{\cdot}200\,\frac{8{\cdot}815\,.\,10^7}{4{\cdot}198}\cdot\frac{33{\cdot}226}{142{\cdot}12\,.\,10^7}\cdot\frac{1}{n} = 0{\cdot}3421 - \frac{1{\cdot}080}{n}\,(170^0).$$

Für 180° wird:

$$f = \frac{453\,(3{\cdot}43226 - 3{\cdot}33853)}{14{\cdot}5} = 2{\cdot}92825,$$

oder wenn wir Gebrauch machen von Nep. Log.:

$$f = 6{\cdot}74258.$$

Zwischen 170 und 190° können wir also setzen:

$$-\frac{df}{dt} = 0{\cdot}00369.$$

Das gibt:

$$T\frac{dp}{dt} - p = \left(6{\cdot}74258\,\frac{467{\cdot}5}{453} - 1 + 14{\cdot}5\,.\,0{\cdot}00369\right)\frac{2180{\cdot}4}{76}\cdot$$

$$.\,1{\cdot}0133\,.\,10^6 = 174{\cdot}7\,.\,10^6.$$

Das gibt mit $\varrho_1 = 0{\cdot}4268$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}1135$: $r_i = 113{\cdot}04\,.\,10^7$ und:

$$\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} = 0{\cdot}5798 \quad \text{und} \quad \frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} = 2{\cdot}2896.$$

Nach den Angaben von Ramsay und Shields:

$$H - T\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}64 + 453\,.\,0{\cdot}059 = 27{\cdot}37.$$

Gleichung (7) wird deshalb:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}2899 - 2{\cdot}2896\,\frac{8{\cdot}815\,.\,10^7}{4{\cdot}198}\cdot\frac{27{\cdot}37}{113{\cdot}04\,.\,10^7} =$$

$$= 0{\cdot}2899 - \frac{1{\cdot}1765}{n}\,(180^0).$$

Zwischen 180 und 190° ändert sich f stark. Da $-\frac{df}{dt}$ aber durch eine kleine Zahl multipliziert werden muss, können wir nehmen:

$$-\frac{df}{dt} = \frac{6{\cdot}74258 - 6{\cdot}68099}{10} = 0{\cdot}006159.$$

Das gibt:

$$T\frac{dp}{dt} - p = \left\{6{\cdot}68099\,\frac{467{\cdot}5}{463} - 1 + 4{\cdot}5\,.\,0{\cdot}00616\right\}\frac{2535{\cdot}5}{76}\cdot$$
$$.\,1{\cdot}0133\,.\,10^6 = 195{\cdot}19\,.\,10^6.$$

Weiter ist $\varrho_1 = 0{\cdot}3663$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}1620$ oder $u = 3{\cdot}4428$; deshalb:

$$r_i = \left(T\frac{dp}{dt} - p\right)u = 195{\cdot}19\,.\,10^6\,.\,3{\cdot}4428 = 67{\cdot}201\,.\,10^7 \text{ erg.}$$

Für $\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2}$ erhalten wir: 0·387 und:

$$\frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} = 2{\cdot}386 \quad \text{und} \quad H - T\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}16 + 463\,.\,0{\cdot}042 = 19{\cdot}6.$$

Gleichung (7) wird also:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}193 - 2{\cdot}386\,\frac{8{\cdot}815\,.\,10^7}{4{\cdot}198}\cdot\frac{19{\cdot}6}{67{\cdot}201\,.\,10^7}\cdot\frac{1}{n} = 0{\cdot}193 - \frac{1{\cdot}4611}{n}.$$

In der Formel:

$$\log p = \log p_0 + \mu\,\frac{t - 45^0}{273 + (t - 45^0)}$$

ändert sich μ zwischen 190° und 194·5 von 6·1607 bis 6·1194. Für 193° können wir also setzen: $\mu = 6{\cdot}1607 - 3\,.\,0{\cdot}0092 = 6{\cdot}1331$ und hieraus berechnen wir für 193°: $p = 2648{\cdot}5$ cm.

Weiter wird:

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dt} = 2{\cdot}3026\,.\,6{\cdot}1331\cdot\frac{273}{(228 + t)^2} + 2{\cdot}3026\,\frac{t - 45}{228 + t}\,\frac{dp}{dt};$$

das gibt für 193°:

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dt} = 2{\cdot}3026\left\{6{\cdot}1331\,\frac{273}{(421)^2} + \frac{148}{421}\cdot 0{\cdot}0092\right\} = 0{\cdot}014304 \text{ und:}$$

$$T\frac{dp}{dt} - p = 20{\cdot}0065\,.\,10^7 \text{ dyne qcm.}$$

Nach Ramsay und Young: $\varrho_1 = 0{\cdot}33$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}2012$ oder $v_1 = 3{\cdot}0303$ und $v_2 = 4{\cdot}9702$ oder $u = 1{\cdot}93987$; deshalb:

$$r_i = 20{\cdot}0065\,.\,1{\cdot}93987\,.\,10^7 = 38{\cdot}810\,.\,10^7 \text{ erg.}$$

Weiter ist nach Ramsay und Shields für 190°: $H = 0{\cdot}16$ und bei 193°: $H = 0{\cdot}04$. Zwischen 190 und 193° ist also: $-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}04$. Für 194·5 ist $H = 0$ und zwischen 193° und 194·5 deshalb:

$$-\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}0266.$$

Wir setzen nun für 193°:

$$-\frac{dH}{dt} = \frac{0{\cdot}04 + 0{\cdot}0266}{2} = 0{\cdot}0333.$$

Das gibt: $H - T\frac{dH}{dt} = 0{\cdot}04 + 466\,.\,0{\cdot}0333 = 15{\cdot}558.$

Weiter wird:

$$\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} = 0{\cdot}2425 \quad \text{und} \quad \frac{\sqrt[3]{\varrho_1} + \sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1 + \varrho_2} = 2{\cdot}3225.$$

Gleichung (7) wird also:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = 0{\cdot}1212 - 2{\cdot}3225\,\frac{8{\cdot}815\,.\,10^7}{4{\cdot}198}\cdot\frac{15{\cdot}56}{38{\cdot}81\,.\,10^7}\cdot\frac{1}{n} =$$

$$= 0{\cdot}1212 - \frac{1{\cdot}9552}{n} \quad (193°).$$

Resumierend haben wir also für die Koeffizienten in der Gleichung:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i} = A - \frac{B}{n}$$

folgende Tabelle für Äther:

t	0°	20°	50°	80°	120°	150°	160°	170°	180°	190°	193°
A	0·5	0·497	0·492	0·482	0·451	0·403	0·3774	0·3421	0·2899	0·1930	0·1212
B	0·3778	0·453	0·4759	0·5319	0·6478	0·8295	0·9525	1·080	1·176	1·4611	1·9552
ϑ	0·584	0·627	0·691	0·755	0·841	0·905	0·926	0·948	0·969	0·990	0·997

Die Berechnung von n mit Hilfe von verschiedenen Werten von $\frac{\Delta\varepsilon}{r_i}$ gibt folgende Tabelle:

$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i}$ =	0·45	0·4	0·35	0·3	0·25	0·2	0·15	0·1	0·05	0	ϑ
t											
0°	7·5	***3·7***	2·52	1·88	1·5	1·26	1·08	0·94	0·84	0·75	0·584
20	9·6	***4·7***	3·1	2·3	1·8	1·5	1·3	1·14	1·01	0·91	0·627
50	11·3	***5·17***	***3·4***	2·5	1·9	1·6	1·4	1·21	1·08	0·97	0·691
80	16·6	***6·5***	***4·03***	2·9	2·3	1·9	1·6	1·4	1·2	1·1	0·755
120	647	12·7	***6·41***	4·3	3·2	2·58	2·15	1·8	1·6	1·43	0·841
150	negativ	+276	15·6	***8***	***5·4***	4·08	3·28	2·7	2·35	2·05	0·905
160	„	negativ	+35	12·3	***7·5***	5·4	4·2	3·5	2·9	2·5	0·926
170	„	„	negativ	+25	***10·6***	***7·6***	5·6	4·5	3·7	3·1	0·948
180	„	„	„	negativ	+29·4	***13***	***8·4***	6·2	4·9	4	0·969
190	„	„	„	„	negativ	negativ	+34	***15·7***	***10***	7·6	0·990
193	„	„	„	„	„	„	negativ	+***92***	***27***	16	0·997

Zusammenfassung.

1. Die grosse Unordnung in der Bewegung und Stelle der Molekeln macht es möglich, aber auch notwendig, bei Flüssigkeiten, Dämpfen und ihrer Übergangsschicht den Stoff durch ein stetig ausgedehntes Agens zu ersetzen.

2. Aus vier Gründen führen wir als Potentialfunktion der Attraktionskräfte zwischen den Elementen dieses Agens die Funktion:

$$-f\frac{e^{\frac{r}{\lambda}}}{r}$$

ein; λ bedeutet eine ganz kleine Strecke.

3. Es wird gezeigt, dass λ von der Ordnung des mittlern Abstands zwischen zwei Flüssigkeitsmolekeln ist.

4. Ist ε_1, ε_2, ε die Energie der Flüssigkeit, des Dampfes, bzw. der Kapillarschicht (alles pro Einheit der Masse), so setzen wir:

$$\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2}{2}-\varepsilon=\Delta\varepsilon\,.$$

Bedeutet M das Molekulargewicht, N die Zahl von Avogadro (die Zahl der Molekeln in ein Molekelgramm), während n die Zahl der Molekelschichten der Kapillarschicht darstellt, so finden wir thermodynamisch, falls das Molekulargewicht M sich bei der Verdampfung nicht ändert:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{r_i}=\frac{1}{2}\frac{\varrho_1-\varrho_2}{\varrho_1+\varrho_2}-\frac{1}{n}\frac{\sqrt[3]{\varrho_1}+\sqrt[3]{\varrho_2}}{\varrho_1+\varrho_2}\sqrt[3]{\frac{N}{M}}\frac{H-T\frac{dH}{dt}}{r_i}\,. \qquad \text{(I)}$$

Hierin sind ϱ_1 und ϱ_2 die Densitäten von Flüssigkeit bzw. Dampf, während H und r_i die Oberflächenspannung bzw. die innere Verdampfungswärme darstellen.

5. Für Benzol wird zur Anwendung der Gleichung (I) sub 4. die Verdampfungswärme bei 50, 80, 100, 150, 200, 250 und 275° berechnet. Für 80° wird z. B. gefunden $r = 40{\cdot}4\,.\,10^8$ erg, während nach den Untersuchungen von Brown bei 80·2°: $r = 39{\cdot}8\,.\,10^8$ erg. Auch für Äther wird für denselben Zweck bei 160, 170, 180, 190 und 193° die Verdampfungswärme berechnet.

6. Verstehen wir unter der Dicke der Kapillarschicht eine Strecke, unterhalb welcher wir die Dicke der Übergangsschicht zwischen der flüssigen bzw. dampfförmigen Phase nicht wählen können, ohne prozentisch zu viel von dem Wert der Energie der Kapillarschicht und von der Oberflächenspannung zu vernachlässigen, so wird gefunden,

dass für Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunkts die Zahl n der Molekelschichten der Kapillarschicht nur 3 bis 4 beträgt. Bei Temperaturen wie $0{\cdot}7\,T_k$ bis $0{\cdot}8\,T_k$ wird die Zahl n von der Ordnung 5 bis 6. Nur in der Nähe der kritischen Temperatur berechnen wir für n etwas grössere Zahlen; für $T = 0{\cdot}97\,T_k$ bis $T = 0{\cdot}99\,T_k$ erhalten wir nämlich für n: 12 bis 15. Allein in der unmittelbaren Nähe der kritischen Temperatur finden wir beträchtlich grössere Werte für die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht. Bei Äther z. B. kann für $T = 0{\cdot}997\,T_k$ n zwischen 27 und 92 liegen, und für Kohlensäure bei $T = 0{\cdot}999\,T_k$ liegt der Wert von n zwischen 300 und 2000. Dieser grosse Wert von n hat aber nichts zu schaffen mit einer Vergrösserung des Wertes des Radius der Wirkungssphäre, doch dies ist hauptsächlich eine Folge der Tatsache, dass der Gradient der Dichte in der Kapillarschicht in der unmittelbaren Nähe der kritischen Temperatur sehr klein wird; der Gradient in der Mitte der Kapillarschicht differiert also viel weniger von denen in der Nähe der Grenzen, so dass die äusseren Schichten relativ mehr Bedeutung haben als bei tiefen Temperaturen. Dass wir mit Hilfe der Gleichung (I) für $T = 0{\cdot}999\,T_k$ als Wert von n grosse Zahlen wie 300 und 2000 erhalten, hat also praktisch wenig Bedeutung.

Kurz: die Zahl der Molekelschichten der Kapillarschicht fängt beim Schmelzpunkt an mit 3 bis 4 und ist wenig Grade unterhalb der kritischen Temperatur von der Ordnung 12.

7. Für den Radius der Wirkungssphäre erhalten wir eine Strecke von etwa 6 bis 7 mittleren Molekelabständen der Flüssigkeit.

Gaslöslichkeit in wässerigen Lösungen von Glycerin und Chloralhydrat.

Von

A. von Hammel.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 4. 15.)

Über die Gaslöslichkeit in wässerigen Glycerinlösungen weichen die Angaben der einzelnen Forscher ziemlich weit voneinander ab. Carl Müller[1]) findet, dass die Absorption von Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff mit steigendem Glyceringehalt abnimmt bis zu einem Minimum, das bei ungefähr 80 % liegt, um darauf langsam zu wachsen. Drucker und Moles[2]) finden dagegen, dass die Löslichkeitskurve fortdauernd fällt. Um diese Unstimmigkeit aufzuklären, habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Gerhard C. Schmidt die Versuche wiederholt und erweitert, indem ich noch die Löslichkeit von Kohlensäure in Glycerin- und Chloralhydratlösungen untersucht habe.

Zu den Messungen wurde der von Ostwald angegebene und von Geffcken[3]) modifizierte Apparat benutzt: Wegen der Beschreibung des Arbeitsverfahrens, der Herstellung und Reinigung der Gase und der Berechnung der Versuchsergebnisse verweise ich auf meine Münsteraner Dissertation. Ich teile hier nur die Endresultate mit.

In den folgenden Tabellen bedeuten β_{15} und λ_{15} den Absorptions-

Tabelle 1.

Stickstoff in wässerigen Chloralhydratlösungen.

Prozentgehalt	β_{15}	λ_{15}	Prozentgehalt	β_{15}	λ_{15}
0	0·01725	—	37·6	0·0123	0·0130
0	0·01675	0·01796	48·9	0·0115	0·0121
0	0·01706	—	49·3	0·0118	0·0124
6·9	0·0164	0·0173	61·3	0·0114	0·0120
14·0	0·0154	0·0162	70·9	0·0131	0·0138
15·0	0·0152	0·0160	71·2	0·0130	0·0137
23·6	0·0134	0·0141	78·3	0·0152	0·0160
26·1	0·0141	0·0149	79·1	0·0156	0·0165

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 483 (1913).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 405 (1911).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 257 (1904).

koeffizienten und die Löslichkeit bei 15°; die erste Reihe gibt den Prozentgehalt an Chloralhydrat, bzw. Glycerin an.

Die Fig. 1 gibt die Versuche wieder.

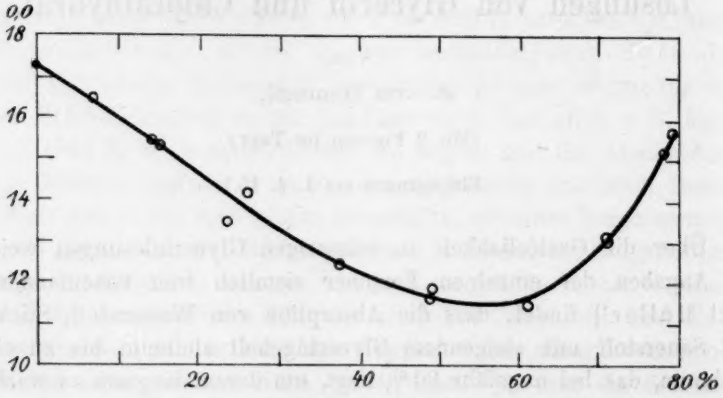


Fig. 1.

Tabelle 2.

Stickstoff in wässerigen Glycerinlösungen.

Prozentgehalt	β_{15}	λ_{15}	Prozentgehalt	β_{15}	λ_{15}
0	0·01707	—	72·8	0·00552	—
0	0·01708	—	74·7	0·00597	—
15·7	0·01425	—	77·0	0·00527	—
15·7	0·01376	—	85·1	0·00482	—
29·9	0·01087	—	87·3	0·00492	—
46·6	0·00840	—	88·5	0·00536	—
57·6	0·00698	—	99·25	0·00524	—
67·1	0·00635	—			

Die Fig. 2 stellt die Versuche dar.

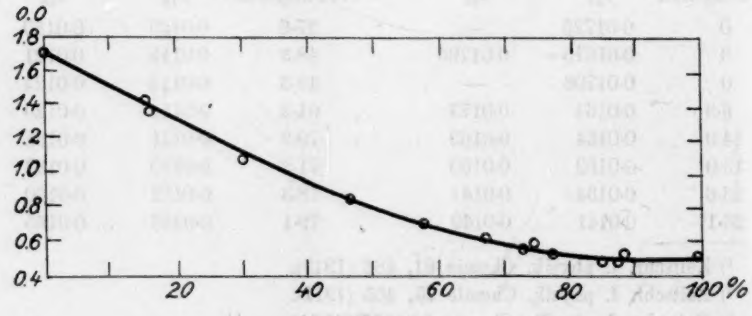


Fig. 2.

Tabelle 3.

CO_2 in wässerigen Chloralhydratlösungen.

Prozentgehalt	β_{15}	λ_{15}	Prozentgehalt	β_{15}	λ_{15}
0	0·996	—	51·1	0·769	0·812
0	0·992	1·056	52·6	0·764	0·807
0	1·012	—	57·1	0·765	0·808
17·7	0·885	0·935	61·1	0·780	0·824
21·8	0·860	0·908	68·8	0·797	0·842
31·6	0·803	0·848	71·0	0·812	0·857
37·0	0·790	0·834	74·6	0·848	0·895
38·3	0·781	0·825	79·4	0·903	0·953
49·8	0·760	0·802			

Tabelle 4.

Kohlensäure in wässerigen Glycerinlösungen.

Prozentgehalt	β_{15}	λ_{15}	Prozentgehalt	β_{15}	λ_{15}
0	1·003	1·064	73·36	0·449	0·474
0	1·013	—	77·75	0·430	0·454
26·11	0·785	0·829	87·74	0·422	0·446
27·69	0·800	0·845	90·75	0·404	0·427
43·72	0·639	0·675	96·64	0·415	0·438
46·59	0·620	0·655	99·26	0·410	0·438
62·14	0·511	0·540			

Der Vergleich meiner Stickstoffkurve in den Glycerinlösungen mit der von Carl Müller erhaltenen zeigt eine vortreffliche Übereinstimmung, wie aus der beifolgenden Tabelle 5, die durch graphische Interpolation gewonnen worden ist, hervorgeht.

Tabelle 5.

Stickstoff in wässerigen Glycerinlösungen.

Prozentgehalt an Glycerin	*Müller*	*v. Hammel*	Prozentgehalt an Glycerin	*Müller*	*v. Hammel*
0	0·0170	0·0171	60	0·0066	0·0067
10	0·0152	0·0151	70	0·0058	0·0058
20	0·0135	0·0132	80	0·0053	0·0051
30	0·0118	0·0113	90	0·0058	0·0050
40	0·0101	0·0094	100	0·009[1])	0·0050
50	0·0084	0·0079			

Nicht ganz so gut ist die Übereinstimmung bei den Chloralhydratlösungen, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

[1]) Extrapoliert.

Tabelle 6.

Stickstoff in wässerigen Chloralhydratlösungen.

Prozentgehalt an Chloralhydrat	*Müller*	*v. Hammel*
0	0·0170	0·0171
20	0·0151	0·0146
40	0·0132	0·0123
60	0·0126	0·0114
80	0·0158	0·0160

Trotzdem die Abweichungen zwischen meinen und Müllers Werten nicht unbeträchtlich sind, ist der Verlauf in beiden Fällen der gleiche. In beiden nimmt die Absorption mit der Konzentration anfangs geradlinig ab, erreicht bei ungefähr 55 % ein Minimum, um darauf zu steigen.

Die CO_2-Kurve fällt ebenfalls anfangs geradlinig ab und zeigt das Minimum an ungefähr derselben Stelle.

Eine genaue Vergleichung meiner für Stickstoff an Glycerinlösungen erhaltenen Werte mit denen von Drucker und Moles lässt sich nicht durchführen, da die Temperaturen verschieden sind. Insofern stimmen aber meine Werte gut mit denen dieser Forscher überein, als ich ebenso wie diese kein Minimum finde. Dies Ergebnis weicht von dem Müllers ab, der bei ungefähr 80 % ein schwaches Minimum findet.

Gegen dieses Resultat von Müller lassen sich aber einige Einwände erheben. Er hat die Versuche in hohen Konzentrationen bei 18° durchgeführt und rechnet sie nun um, indem er aus Mangel an Daten den Temperaturkoeffizienten in reinem Wasser benutzt. Dafür ist die Temperaturdifferenz reichlich gross. Dazu kommt, dass er bei der Umrechnung des Absorptionskoeffizienten von Stickstoff in der 95 %igen Lösung von 18 auf 15° einen Rechenfehler von 0·001 macht, so dass er 0·00716 statt 0·00616 erhält. Indem er nun diesen falschen Wert in die Zeichnung einträgt, ist er, um die Kurve den Punkten möglichst anzupassen, gezwungen, diese mit einem Minimum zu zeichnen.

Benutzt man dagegen den richtigen Wert 0·00616, berücksichtigt, dass die Fehler in diesem Gebiet sehr gross sind, so wird der Verlauf der Müllerschen Kurve beinahe identisch mit meiner.

Mit Sauerstoff und Wasserstoff hat Müller keine Versuche in dem Gebiet, in welchem bei der Stickstoffkurve das Minimum liegt, gemacht. Da er aber bestrebt ist, die Kurven, soweit es die Beobachtungen zulassen, einander ähnlich zu zeichnen, so gelangt er auch bei diesen

Kurven zu einem Minimum, trotzdem die Werte sich ebenso gut dem von mir gegebenen, langsam abfallenden Verlauf der Kurve anpassen.

Da meine Versuche mit CO_2, die wegen des grössern Absorptionskoeffizienten prozentual genauer sind als die Versuche mit Stickstoff, kein Minimum geben, ferner die Zahl meiner Versuche in dem betreffenden Gebiet viel grösser ist als die Müllers und meine Messungen, sowie die von Drucker und Moles das Minimum nicht zeigen, so schliesse ich, dass ein solches bei den Glycerinlösungen nicht existiert.

Trotzdem die von Müller gegebene Kurve für die Glycerinlösungen also nicht ganz richtig ist, bleiben seine Schlüsse über die Ungültigkeit und praktische Wertlosigkeit der Philip-Washburnschen[1]) Hydrattheorie bestehen, da sie hauptsächlich aus dem Verhalten der Absorptionskoeffizienten in Chloralhydratlösungen gezogen sind. Hier ergeben, wie oben erwähnt, meine Versuche mit Stickstoff eine Bestätigung und mit Kohlensäure eine Erweiterung der Müllerschen Versuche in dieser Richtung.

Resultate.

1. Es werden die Versuche von Carl Müller über die Absorption von Stickstoff in wässerigen Chloralhydratlösungen bestätigt und durch Messungen über die Absorption von Kohlensäure erweitert.

2. Es wird nachgewiesen, dass der Verlauf der Absorption in den konzentrierten Glycerinlösungen ein anderer ist, als ihn Müller angegeben, insofern das von diesem Forscher gefundene, wenig ausgeprägte Minimum nicht existiert.

3. Alle Schlüsse, die Müller aus seinen Beobachtungen über die Unhaltbarkeit der Philip-Washburnschen Hydrattheorie gezogen hat, bleiben bestehen.

[1]) Trans. Far. Soc. **3**, 141 (1901). Jahrbuch f. Radioaktivität u. Elektronik **5**, 520 (1908).

Münster i. W., Physikalisches Institut.
April 1915.

Notiz zu meiner Abhandlung: Experimentelle Bestätigungen der neuen Theorie der Allotropie. II_a[1]).

Von

A. Smits.

(Eingegangen am 6. 5. 15.)

Wer meine Abhandlung über die neue Theorie der Erscheinung Allotropie gelesen hat, wird wissen, dass ich diese Theorie als allgemein gültig betrachte. Es ist dann auch einem unglücklichen Zufall zuzuschreiben, dass in dem ersten Satz meiner oben genannten Abhandlung steht: „dass diese Theorie von der Grundannahme ausgeht, dass im allgemeinen jede Phase eines sich unär verhaltenden allotropen Stoffs mindestens aus zwei Molekelarten besteht, welche sich in innerlichem Gleichgewicht befinden und notwendig als die Komponenten eines Pseudosystems zu betrachten sind". —

Jeder, der meine Abhandlungen kennt, wird verstehen, dass hier aus Versehen „im allgemeinen" statt „allgemein" geschrieben worden ist[2]). Wenn Herr Kruyt[3]) diesen Zufall nicht benutzt hätte, um die Sache so aufzufassen, dass ich die Theorie der Allotropie nur als im allgemeinen gültig ansähe, hätte ich es überflüssig gefunden, die Aufmerksamkeit auf diese Sache zu lenken, welche für kompetente Leser vollkommen einleuchtend ist. —

Die weiteren Bemerkungen Herrn Kruyts sind dermassen unsachlich oder unrichtig, dass ich darauf nicht eingehe. Die Beurteilung und die Interpretation seiner Bemerkungen kann ich ruhig dem wissenschaftlichen Leser dieser Zeitschrift überlassen. —

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 608 (1914).

[2]) Wenn man das Wort „allotropen" fortlässt, kann „im allgemeinen" stehen bleiben. — Weil aber die Erscheinung der Allotropie wohl als allgemein aufgefasst werden kann, ist man berechtigt, immer „allgemein" zu schreiben, oder die Worte „allgemein" und „allotropen" beide fortzulassen, wie ich früher tat. Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 608 (1914).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 464 (1915).

Amsterdam, 24. April 1915.

Aufruf von Bewerbern um ein Stipendium aus der „van 't Hoff-Stiftung", zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.

In Zusammenhang mit den Vorschriften der „van 't Hoff-Stiftung", gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat, und deren Verwaltung bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften beruht, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem ersten März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem dem oben erwähnten Datum vorangehenden 1. November anzumelden bei der Kommission, welche mit der Beurteilung der eingelaufenen Anfragen, sowie mit der Zuerteilung der Beträge, beauftragt ist.

Diese Kommission ist zurzeit folgendermassen zusammengesetzt: A. F. Holleman, Vorsitzender; S. Hoogewerff; A. Smits; F. M. Jaeger, Schriftführer. Die Kommission hat die Befugnis, noch andere Mitglieder zur Mitbeurteilung der Anfragen zu ernennen, jedesmal für höchstens ein Jahr.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekannt gemacht. Die betreffenden Personen werden gebeten, einige Exemplare ihrer betreffenden Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, dass die betreffenden Untersuchungen mit Unterstützung der „van 't Hoff-Stiftung" angestellt worden sind.

Die für das Jahr 1916 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr zweitausendzweihundert Mark. Bewerbungen sind, eingeschrieben

per Post, mit detaillierter Angabe des Zweckes, zu welchem die Gelder benutzt werden sollen, und der Gründe, aus welchen die Betreffenden auf eine Unterstützung Anspruch machen, zu richten an: Het Bestuur der Koninklyke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het „van 't Hoff-fonds", Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam.

Die Kommission der „van 't Hoff-Stiftung",

A. F. Holleman, Vorsitzender.
F. M. Jaeger, Schriftführer.

Amsterdam, April 1915.